

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 4 月 25 日 (25.04.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/32809 A1

(51) 国際特許分類: C01B 13/14, C01G
29/00, H01L 27/10, 21/316

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/07619

(22) 国際出願日: 2001 年 9 月 3 日 (03.09.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2000-316910

2000 年 10 月 17 日 (17.10.2000) JP
特願 2001-30170 2001 年 2 月 6 日 (06.02.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): シャープ株式会社 (SHARP KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP];

〒545-0013 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
Osaka (JP). 東京工業大学長が代表する日本国 (JAPAN
represented by PRESIDENT OF TOKYO INSTITUTE
OF TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒152-8550 東京都目黒
区大岡山2丁目12番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

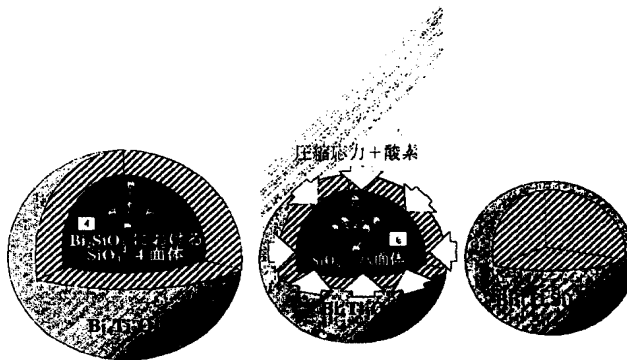
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 木島 健 (KI-
JIMA, Takeshi) [JP/JP]; 〒338-0804 埼玉県さいたま市
上木崎1-8-20-504 Saitama (JP). 石原 宏 (ISHIWARA,
Hiroshi) [JP/JP]; 〒145-0071 東京都大田区田園調布
4-22-6 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 野河信太郎 (NOGAWA, Shintaro); 〒530-0047
大阪府大阪市北区西天満5丁目1-3 南森町パークビル
Osaka (JP).

[続葉有]

(54) Title: OXIDE MATERIAL, METHOD FOR PREPARING OXIDE THIN FILM AND ELEMENT USING SAID MATERIAL.

(54) 発明の名称: 酸化物材料、酸化物薄膜の製造方法及び該材料を用いた素子



(57) Abstract: An oxide material which comprises a perovskite or layered perovskite type oxide and a catalyst material containing one or more Group IV elements selected from the group consisting of Si, Ge and Sn and having formed a solid solution with the perovskite type oxide. The oxide material permits the crystallization of a perovskite or layered perovskite type oxide material at a reduced temperature, which leads to the retention during the processing thereof or an improvement of characteristics of the perovskite type oxide material.

(57) 要約:

昇温プロセス

降温プロセス

室温

1...TEMPERATURE ELEVATING STEP
2...TEMPERATURE LOWERING STEP
3...ROOM TEMPERATURE
4...SIO₂ DETACHMENT IN Bi₂S₃
5...COMPRESSION STRESS + OXYGEN
6...SIO₂ DETACHMENT

ペロブスカイト又は層状ペロブスカイト構造酸化物に、Si、Ge 及び Sn からなる群から選択される 1 種以上の IV 族元素を含有する触媒物質が固溶してなる酸化物材料。ペロブスカイト又は層状ペロブスカイト構造酸化物材料を低温で結晶化することが可能となり、これら酸化物材料の特性を維持または改善することができる。

WO 02/32809 A1



(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

国際調査報告書

明細書

酸化物材料、酸化物薄膜の製造方法及び該材料を用いた素子

技術分野

- 5 本発明は、酸化物材料、酸化物薄膜の製造方法及び該材料を用いた素子に関し、より詳細には、不揮発性メモリである強誘電体メモリに好適に使用され得る酸化物材料、酸化物薄膜の製造方法及び該材料を用いた素子に関する。

技術背景

- 10 近年の携帯電話、ノートブックコンピューター、パーソナル・デジタル・アシスタント (Personal Digital Assistant: PDA) 等の携帯端末の発達により、強誘電体メモリが注目されている。強誘電体メモリは、書き込み速度が速く、大容量が実現できるため映像、音声等の大量のデータを一括して処理するマルチメディア機器において特に有利であり、データ保持に電力が要らないために
- 15 低消費電力化が図れるためである。

強誘電体メモリは、強誘電体のもつ分極特性を用いるもので、分極の方向を外部電界によって任意に制御することで“0”又は“1”という2値データを保持することができるとともに、電源を切ってもこのデータを保持することができる。

- 20 しかし、4～256 kbit の小容量品が商品化されているに過ぎない。強誘電体材料自身の抱える課題のために強誘電体メモリの Mbit クラスへの大容量化が阻害されているのが現状である。

- 現在、主に使用されているチタン酸ジルコン酸鉛 (PZT; $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$) ペロブスカイト型強誘電体材料 (ABO_3) やストロンチウムビスマスタントレート (SBT; $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$) 及び La をドーブすることで一躍脚光を浴びているビスマスタネート (BIT; $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) 等の層状構造強誘電体材料 ($\text{BiA}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$) は、一般に 600～800℃ 程度の高温で長時間焼成する必要がある (中村孝: 信学技報, 電子情報通信学会, ED97-208(1998) p 25-32、恵下隆他: 信学技報, 電子情報通信学会, ED98-242(1999) p 21-26、山口正樹: 「シリコン基板上へのチタン酸ビスマス薄膜の形成と評価に関する研究」、芝浦工業大学博士学位論文、
- 30 (1998) p 39-47)。このような高温、長時間の結晶化は、強誘電体自体の十分な

特性を引き出すのみならず、後述するような、強誘電体を素子に使用する場合の製造プロセス、例えば、 SiO_2 パッシベーションやキャパシタ加工工程等での強誘電特性の劣化分を少しでも上乘せしておく必要があるからでもある。

したがって、これらの強誘電体材料を用いた強誘電体キャパシタを半導体素子と組み合わせて強誘電体メモリを形成するためには、強誘電体材料形成のための高い結晶化温度に起因して、強誘電体キャパシタをトランジスタと分離して形成する等の工夫が必要となる。そのため、製造工程の煩雑化、組み合わせて使用する電極材料の制約等から、強誘電体メモリを高集積化することが困難である。

10 一般に、強誘電体メモリには、強誘電体材料薄膜が用いられており、その形成には、簡便性と段差被覆性以外の優れた量産性から、ゾルゲル法が用いられている。

ゾルゲル法では、通常、強誘電体材料膜がその組成中に揮発性の高い鉛やビスマス成分を含んでいることを考慮して、結晶性を高めるとともに、成膜後の膜組成のズレを最小に抑えるために、揮発性の高い成分を10%程度過剰に添加したゾルゲル原料溶液が用いられている。

しかし、鉛やビスマス成分の過剰添加は、最終的に形成された強誘電体薄膜中で生じる膜組成分布のばらつきを招くことがある。さらに、膜中の組成ずれは、異相（例えば、BIT、SBTのパイロクロア相やフルオライト相等）の発生を促し、目的の強誘電体単一層を得られにくくする。

また、強誘電体メモリの製造においては、強誘電体材料の上記したような結晶化のための高い焼成温度に起因して、高温焼成工程にも十分耐久性を有する電極材料が必要となる。

例えば、 PbZrO_3 反強誘電体と PbTiO_3 強誘電体との固溶体である PZT は、比較的低温焼成でき、電極材料への負担が小さいとされている。しかし、実用上不可欠な量の残留分極値を確保するためには、 $600 \sim 750^\circ\text{C}$ の焼成温度が必要とされ（中村孝：信学技報、電子情報通信学会、ED97-208(1998) p 25-32）、電極材料等への負担は小さくない。つまり、PZT 薄膜を標準的な Pt 電極上に形成した場合、繰り返し反転により、分極値が急激に劣化する、いわゆる膜疲労を顕著に発生させる。

このため、高価で加工が困難な Ir や IrO_2 等の強誘電体の疲労に対する制御

性に優れる酸化物系電極又はPt/IrO₂等の酸化物電極との複雑な複合電極を用いることが強いられる。

- 一方、代表的なビスマス層状構造強誘電体材料であるS B T (SrBi₂Ta₂O₉: m=2) の場合は、P t 電極上で1 0¹²回の繰り返し反転でも疲労しない材料として注目されて実用化検討が盛んに行われている。

しかし、S B Tを薄膜状に形成しようとする、粗大グレインが低密度に集まり、劣悪な表面モフォロジー (K. Aizawa, et al, Jpn. J. Appl. Phys., 39(2000) p 1191-1193) しか得られず、現状では高集積化(薄膜化)が実現されていない。

- また、S B Tは、P-Eヒステリシス形状が非常に良好ではあるが、残留分極値P_rが7~10 μC/cm²と低く、現在商品化されている強誘電体キャパシタ容量を読み取るタイプのメモリに使用しようとしても、分極特性に余裕がなく、実用化には未だ十分な特性が得られていない。

- さらに、S B Tは、結晶化のための温度の低下が困難である。つまり、S B Tを薄膜化するためには、800℃の高温焼成を行うか、650℃程度の比較的低温で5時間もの長時間焼成を行うか(澤田佳宏他: 信学技報, 電子情報通信学会, ED98-240(1999) p 9-14)、両者を組み合わせて2段階で焼成する(林慎一郎他: 信学技報, 電子情報通信学会, ED98-241(1999) 15-19) 方法が試みられている。しかし、何れにしても熱履歴による電極材料への負担はP Z Tの比ではなく、この材料を実用するにあたって、非常に大きな課題を有する。

- 近年、Laをドーピングすることで、その結晶化(焼成)温度を低減させる方法が提案されており、この方法に使用される材料としてB I T (Bi₄Ti₃O₁₂: m=3) が注目されている。この材料は、S B Tと同様に、ビスマス層状構造をなし、疲労特性が良好で、転移温度(T_c)が675℃と高く、常温で非常に安定な材料特性を示す。

しかし、この材料でも、650℃で1時間という熱履歴が必要である。よって、電極材料にかかる負担は大きい (B. H. Park, B. S. Kang, S. D. Bu, T. W. Noh, J. Lee and W. Jo, Nature 401(1999) p 682)。

- また、この強誘電体材料が抱える最大の課題は、巨大粒子となり易い(中村孝: 「フローティングゲート構造を有する強誘電体メモリに関する研究」、京都大学博士学位論文(1998) p 118-140) ことであり、S B Tと同様に、薄膜化が

非常に困難である。

強誘電体薄膜素子を高集積化、低電圧駆動化するには、強誘電体材料自体を極薄膜化する必要がある。

5 しかし、強誘電体の表面粗さから100nm以下の薄膜が再現性よく形成できない。また、膜厚100nm以下に形成できたとしても、急激に強誘電特性が劣化してしまう（青木克裕他：信学技報、電子情報通信学会、ED98-245(1999) p 43-49)）。

10 強誘電体薄膜の表面モフォロジー劣化は、ゾルゲル法やMOCVD法等の成膜法にかかわらず、結晶化が下部電極（例えば、白金電極）上、すなわち強誘電体薄膜の最下面から生じ、上に凸のグレインが集まった形状になるためと考えられる。さらに、下部電極材料と強誘電体との相性は悪いにもかかわらず、強誘電体の結晶化は白金電極の触媒性のみに頼っていることから、強誘電体の結晶化初期核発生密度が低い。そのため、強誘電体を100nm以下の薄膜にすると、強誘電体薄膜が下部電極全面を覆わず、島状に成長する。この結果、
15 非常に荒れた表面モフォロジーとなり、得られた強誘電体薄膜はリーク電流密度を増大させる。また、有機金属原料を出発原料とする強誘電体薄膜は、膜中に多量のカーボンが残っていることが知られており、このこともリーク電流密度を増大させる一因である。

20 さらに、これらの強誘電体材料は、還元雰囲気中で強誘電特性が劣化する（Y. Shimamoto, et al, Appl Phys Lett., 70(1997) p 1-2）。

25 例えば、強誘電体材料をキャパシタに用いる場合、通常、強誘電体キャパシタの保護膜としてオゾンTEOS等を用いたSiO₂パッシベーションが行われる。この際、白金上部電極が形成された強誘電体キャパシタが水素雰囲気中にさらされることになる。よって、白金上部電極の触媒作用により活性化した水素が強誘電体を還元するため、強誘電体は構造破壊を起こし、その結果、強誘電特性を大幅に劣化させる。

30 この原因としては、強誘電体がイオン結合性の強い材料であること（一般にイオン結合は強い結合とされるが、イオンによる攻撃には非常に弱い）と、劣悪な表面モフォロジーにより攻撃を受ける実面積が大きいことが考えられる。
 そこで、構造破壊した強誘電体材料の特性回復のためにSiO₂パッシベーション後に、再度、酸素雰囲気中で焼成する等の強誘電体材料の再酸化が行われる。

しかし、この酸化は、余計な熱履歴を素子に与えることとなり、しかも、一度劣化した強誘電体特性は、再酸化しても完全には復元されない。

つまり現状においては、多くの強誘電体材料が検討されているが、いずれの材料も、①揮発性の高い鉛やビスマス等の成分を過剰に加えること、②強誘電体単一相が得られにくいこと、③結晶化温度が高いこと、④膜中に多量のカーボン残渣が存在すること、⑤100nm以下の薄膜化が困難なこと及び⑥水素等の還元雰囲気下で分解してしまうこと等、多くの課題を抱えており、強誘電体薄膜素子の高集積化は未だ実現されていない。

また、代表的なペロブスカイト型 (ABO_3) 強誘電体材料である PZT は、コンベンショナルな白金電極上で分極反転疲労を起こすこと、ビスマス層状構造強誘電体材料 ($BiA_{n-1}B_nO_{3n+3}$) である SBT 及び BIT は、表面モフォロジーが劣悪であるため薄膜化が困難であること等、現段階でメモリ素子への応用が有望視されている強誘電体材料にはそれぞれ個別に抱える課題がある。

なお、上記の課題は、強誘電体材料のみならず、 $SrRuO_3$ ペロブスカイト型電極材料や次世代DRAM用高誘電率ゲート酸化膜として期待されている (Ba, Sr) TiO_3 や $SrTiO_3$ 等のペロブスカイト型酸化物材料についても同様である。

発明の開示

本発明によれば、ペロブスカイト又は層状ペロブスカイト構造酸化物に、Si、Ge 及び Sn からなる群から選択される1種以上のIV族元素を含有する触媒物質が固溶してなる酸化物材料が提供される。

また、本発明によれば、Li、Na、K、Pb、Ca、Sr、Ba、Bi、La、Ru、Fe、Ti、Zr、Cu、Nb、Ta、V、W 及び Mo からなる群から選択される2種以上の金属アルコキシド又は有機酸塩を混合してなるペロブスカイト又は層状ペロブスカイト構造酸化物形成用ゲル溶液と、Ca、Ba、Pb、Zn、Sr、Mg、Fe、Fe、B、Al、In、Y、Sc、Sb、Cr、Bi、Ga、Cu、Mn、Zr、Ti、Mo、W、V、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 及び Lu からなる群から選択される1種以上の金属と Si、Ge 及び Sn からなる群から選択される1種以上のIV族金属との金属アルコキシド又は有機酸塩を混合してなる触媒物質形成用ゲル溶液とを、無水状態で混合し、該混合物を基板上に塗布し、焼成することからなる酸化物材料の製造方法が提供される。

さらに、本発明によれば、 ABO_3 、 $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{n-1}B_nO_{3n+1})^{2-}$ (式中、A は Li^+ 、 Na^+ 、

K^+ 、 Pb^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Y^{3+} 、 Mn^{3+} 及び La^{3+} からなる群から選択される
 1種又は2種以上のイオン、Bは Ru^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Cu^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 V^{5+} 、
 W^{6+} 及び Mo^{6+} からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、mは1以上
 の自然数である。)、 $LnBa_2Cu_3O_7$ 、 $Z_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ 又は $ZBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$ (式中、
 5 Ln はY、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLu
 からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、ZはBi、Tl及びHgか
 らなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、nは1～5の自然数であ
 る。)で表されるペロブスカイト又は層状ペロブスカイト構造酸化物材料を形
 成するための縮重合反応物と、CaO、BaO、PbO、ZnO、SrO、MgO、FeO、 Fe_2O_3 、
 10 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 Y_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Sb_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Bi_2O_3 、 Ga_2O_3 、 CuO_2 、 MnO_2 、 ZrO_2 、
 TiO_2 、 MoO_3 、 WO_3 、 V_2O_5 及びランタノイド酸化物からなる群から選択される1種
 以上の酸化物と SiO_2 、 GeO_2 及び SnO_2 からなる群から選択される1種以上のIV
 族金属酸化物からなる複合酸化物材料を形成するための縮重合反応物との無
 水混合物からなる酸化物形成用混合溶液が提供される。

15 また、本発明によれば、基板上に導電性材料膜が形成され、該導電性材料膜
 上に、上記酸化物材料が形成されてなる基板又はさらにその上に上部電極が形
 成されて構成される素子、あるいは半導体基板上に、上記酸化物材料膜及び導
 電性材料膜が形成され、該導電性材料膜の両側であって前記半導体基板表面に
 一対の不純物拡散層が形成されて構成される半導体素子が提供される。

20 図面の簡単な説明

図1は寛容係数と原子数との関係を示すグラフである。

図2はBSO溶液、BIT溶液及びBSO-BIT混合溶液の示差熱分析(TG-DTA)結果を示すグラフである。

25 図3はBIT-BSO混合溶液及びBIT溶液におけるEDXパターンを示
 す図である。

図4はBSOゾルゲル溶液とPZTゾルゲル溶液を混合して形成した原料溶液の
 状態を示す原理図である。

図5はBIT-BSO混合溶液を用いて成膜した場合の(a)仮焼成後の酸
 化物材料膜のXRDパターン、(b)結晶化後の酸化物材料膜のXRDパター
 ン、(c)BSO溶液とBIT溶液とを交互に塗布して成膜した場合の結晶化後
 30 の酸化物材料膜のXRDパターンを示す図である。

図 6 (a) は BIT-BSO 混合溶液を白金電極上に塗布した場合の状態を示す図、(b) は BSO 溶液と BIT 溶液とを交互に塗布した場合の状態を示す図である。

図 7 (a) は図 6 (a) で得られた酸化物材料膜のヒステリシス特性を示す図、(b) は図 6 (b) で得られた酸化物材料膜のヒステリシス特性を示す図である。

図 8 は酸化物材料膜の結晶化プロセスにおける状態を説明するための図である。

図 9 は PZT ゼルゲル溶液調製のためのフローチャート図である。

図 10 は BSO ゼルゲル溶液調製のためのフローチャート図である。

図 11 は SBT ゼルゲル溶液調製のためのフローチャート図である。

図 12 は水分を取り入れた原料溶液を用いて結晶化した場合の酸化物材料膜の XRD パターンを示す図である。

図 13 は図 12 の酸化物材料膜のヒステリシス特性を示す図である。

図 14 は BIT 及び本発明の BSO-BIT ($R=0.4$) の XRD パターンである。

図 15 は $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 及び本発明による Bi_2SiO_5 添加 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($R=0.4$) の結晶化プロセスを図示したものである。

図 16 は $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 及び Bi_2SiO_5 添加 SBT ($R=0.33$) 薄膜、 $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 及び Bi_2SiO_5 添加 $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ ($R=0.1$) 薄膜の XRD パターンである。

図 17 は Bi_2SiO_5 添加 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($R=0.4$)、 Bi_2SiO_5 添加 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($R=0.33$) 及び Bi_2SiO_5 添加 $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ ($R=0.1$) 薄膜の D-E ヒステリシス特性である。

図 18 は Bi_2SiO_5 添加 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($R=0.4$)、 Bi_2SiO_5 添加 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($R=0.33$) 及び Bi_2SiO_5 添加 $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ ($R=0.1$) 薄膜の膜疲労特性を示す図である。

図 19 BIT の結晶構造を示す図である。

図 20 は BSO の結晶構造を示す図である。

図 21 は BSO と BIT の超格子構造を示す図である。

図 22 は本発明による Pt/BIT/Pt キャパシタを 3% H_2 を含有した N_2 中で 400°C でアニールした際の還元耐性を示す図である。

図 23 は本発明による BIT+ $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 、BIT+BSO 薄膜及び BIT 薄膜の XRD パターンを比較した図である。

図 2 4 は本発明による膜厚 100nm の $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ - $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 強誘電体薄膜の D-E ヒステリシス特性を示す図である。

図 2 5 は本発明による膜厚 100nm の $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ - $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 強誘電体薄膜の 10^{10} 回分極反転後の膜疲労特性を示す図である。

5 図 2 6 は本発明による膜厚 25nm~100nm の BSO 添加 BIT 及び BSO 添加 SBT の P-E ヒステリシス特性であり、横軸に印加電界を示した図である。

図 2 7 は本発明による膜厚 25nm~100nm の LSO 添加 BIT 及び LSO 添加 SBT の P-E ヒステリシス特性であり、横軸に印加電圧を示した図である。

10 図 2 8 は本発明による膜厚 10nm の BSO 添加 BLT の P-E ヒステリシス特性であり、横軸に印加電圧を示した図である。

図 2 9 本発明による LSO 添加 BIT 薄膜で、 $R=0.4$ ($\text{BSO}=0.2$) の BIT 膜の XRD パターンを示す図である。

15 図 3 0 は本発明による LSO 添加 BIT 薄膜で、 $R=0.2$ ($\text{BSO}=0$)、 $R=0.4$ ($\text{BSO}=0.2$)、 $R=0.8$ ($\text{BSO}=0.6$)、 $R=1.6$ ($\text{BSO}=1.4$)、 $R=3.2$ ($\text{BSO}=3.0$) と変化させた際の、ヒステリシス特性の変化を示す図である。

図 3 1 は本発明による BSO 添加 PZT 薄膜で、 $R=0.025 \sim 0.2$ の PZT 膜の XRD パターンを示す図である。

図 3 2 は、図 3 1 に示す薄膜のヒステリシス特性を示す図である。

図 3 3 は各種触媒物質と BIT との固溶体薄膜の強誘電特性を示す図である。

20 図 3 4 は各種触媒物質と SBT との固溶体薄膜の強誘電特性を示す図である。

図 3 5 は各種触媒物質と PZT との固溶体薄膜の強誘電特性を示す図である。

図 3 6 は BSO-BST ($R=0.2$) 薄膜の電気特性を示す図である。

図 3 7 は BSO- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($\text{Bi}2223$) 結晶の XRD パターンを示す図である。

図 3 8 は本発明の酸化物材料を用いた素子を示す概略断面図である。

25 図 3 9 は本発明の BIT-BSO 結晶の XRD パターンを示す図である。

図 4 0 は図 3 9 の酸化物材料膜を用いた素子のダイオード特性を示す図である。

図 4 1 は本発明の SBT-BSO 結晶の XRD パターンを示す図である。

30 図 4 2 及び図 4 3 は図 4 1 の酸化物材料膜を用いたトランジスタのトランジスタ特性を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の酸化物材料は、ペロブスカイト又は層状ペロブスカイト構造酸化物に、Si、Ge 及び Sn からなる群から選択される 1 種以上の IV 族元素を含有する触媒物質が固溶してなる。このような構成により、ペロブスカイト又は層状ペロブスカイト構造酸化物本来の特性を維持又は改善することができる。5

本発明において、ペロブスカイト又は層状ペロブスカイト構造酸化物は、主としてこのような結晶構造に起因して強誘電体、超伝導酸化物等の種々の特性を有する化合物が含まれる。例えば、 ABO_3 、 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^2$ 、 $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 、 $\text{Z}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ 又は $\text{ZBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ 等の一般式で表される化合物が挙げられ、10

なお、式中、A は Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Pb^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Y^{3+} 、 Mn^{3+} 及び La^{3+} からなる群から選択される 1 種又は 2 種以上のイオン、B は Ru^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Cu^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 V^{5+} 、 W^{6+} 及び Mo^{6+} からなる群から選択される 1 種又は 2 種以上のイオン、Ln は Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 及び Lu からなる群から選択される 1 種又は 2 種以上のイオン、15

Z は Bi、Tl 及び Hg からなる群から選択される 1 種又は 2 種以上のイオン、m は 1 以上の自然数、n は 1～5 の自然数である。

本発明における触媒物質は、Si、Ge 及び Sn からなる群から選択される 1 種以上の IV 属元素を含有して構成される。この触媒物質は、酸化物材料の結晶化プロセスの加熱時において、ペロブスカイト又は層状ペロブスカイト構造酸化物の形成のための反応速度を増大させ、結晶核の発生を促し、結晶化エネルギーを減少させるなどの触媒機能を有して、安定に存在しているが、結晶核が20

その表面で形成された時点で触媒としての機能を終え、その後、降温時に、シリケートあるいはゲルマネートとペロブスカイト又は層状ペロブスカイト構造酸化物と渾然一体化して固溶体を構成する。つまり、ペロブスカイト又は層状ペロブスカイト構造酸化物の低温形成のための触媒機能とともに、酸化物材料25

料としても機能するという 2 種の役割を果たす。

この触媒物質は、具体的には、固溶体を構成するペロブスカイト又は層状ペロブスカイト構造酸化物よりも低温で結晶化を促す作用を有するものであり、さらに、このペロブスカイト又は層状ペロブスカイト構造酸化物と格子整合性が良好であるもの、層状構造を有するものであることが適当である。特に、層30

状構造を有する場合には、その大きな表面積から、近年触媒物質として注目さ

れており(尾崎萃、触媒機能「第4章触媒の作り方、4.1多孔質の作り方」、(1986) p 74-78)、好適に使用できる。

具体的には、CaO、BaO、PbO、ZnO、SrO、MgO、FeO、Fe₂O₃、B₂O₃、Al₂O₃、In₂O₃、Y₂O₃、Sc₂O₃、Sb₂O₃、Cr₂O₃、Bi₂O₃、Ga₂O₃、CuO₂、MnO₂、ZrO₂、TiO₂、MoO₃、WO₃、
5 V₂O₅ 及びランタノイド酸化物等からなる群から選択される1種以上の酸化物と SiO₂、GeO₂ 及び SnO₂ 等からなる群から選択される1種以上の IV 族金属酸化物とからなる複合酸化物材料等が挙げられる。

また、複合酸化物材料は、具体的には、X₂SiO₅、X₄Si₃O₁₂、X₂GeO₅、X₄Ge₃O₁₂、X₂SnO₅ 及び X₄Sn₃O₁₂ (式中、X は Ca²⁺、Ba²⁺、Pb²⁺、Zn²⁺、Sr²⁺、Mg²⁺、Fe²⁺、Fe³⁺、B³⁺、Al³⁺、In³⁺、Y³⁺、Sc³⁺、Sb³⁺、Cr³⁺、Bi³⁺、Ga³⁺、Cu⁴⁺、Mn⁴⁺、
10 Zr⁴⁺、Ti⁴⁺、Mo⁶⁺、W⁶⁺、V⁵⁺、La³⁺、Ce³⁺、Pr³⁺、Nd³⁺、Pm³⁺、Sm³⁺、Eu³⁺、Gd³⁺、Tb³⁺、Dy³⁺、Ho³⁺、Er³⁺、Tm³⁺、Yb³⁺、Lu³⁺等) で表される材料等が挙げられる。

さらに具体的には、Bi₂SiO₅、La₂SiO₅、Y₂SiO₅、Bi₄Si₃O₁₂、La₄Si₃O₁₂、Y₄Si₃O₁₂、Bi₂GeO₅、La₂GeO₅、Y₂GeO₅、Bi₄Ge₃O₁₂、La₄Ge₃O₁₂、Y₄Ge₃O₁₂、Bi₂SnO₅、La₂SnO₅、Y₂SnO₅、
15 Bi₄Sn₃O₁₂、La₄Sn₃O₁₂、Y₄Sn₃O₁₂ 又は2種以上の混合体である Bi_{2-x}La_xSiO₅、La_{4-x}Y_xSi₃O₁₂ 等が挙げられる。

例えば、ビスマス酸化物とシリコン酸化物との1:1の複合酸化物は、Bi₂SiO₅であるが、Bi₂SiO₅は400℃程度の低温で結晶化する酸化物材料である(M. Yamaguchi et al., Proceedings of the 2000 12th IEEE International
20 Symposium on Applications of Ferroelectrics., 2(2001) p629-632))。また、Bi₂SiO₅は、後述する酸化物のほとんどと格子整合性が良好なため、選択的に酸化物を低温で結晶化させることができる。また、Bi₂SiO₅中のSiO₂は4配位であるため非常に安定である。

本発明の酸化物材料は、固溶体、つまり、結晶相の格子点にある原子が不規則に別種の原子と置換するか、あるいは、格子間隙に別種原子が統計的に分布されるように入り込んだ相、すなわち、ある結晶相に他物質が溶け込んだとみなされる混合相による構造を有する。なお、層状ペロブスカイト構造の酸化物材料は、ある結晶相に他物質の結晶相が入りこんだ結晶構造であるが、いわゆる固溶体でないことは公知である(Carlos A. Paz de Araujo: 強誘電体メモリ
30 先端プロセス、サイエンスフォーラム、(1999) p 35 - 43)。したがって、本発明の酸化物材料は、IV 族元素を含有する触媒物質とペロブスカイト又は層状

ペロブスカイト構造酸化物材料との固溶体の形態をとり、ペロブスカイト又は層状ペロブスカイト構造酸化物を構成する結晶格子中の陽イオン位置に Si^{4+} 、 Ge^{4+} 又は Sn^{4+} を含む酸化物材料、さらには、ペロブスカイト又は層状ペロブスカイト構造酸化物を構成する酸素八面体の中心に Si^{4+} 、 Ge^{4+} 又は Sn^{4+} を含む材料が挙げられる。なお、本発明の酸化物材料は、必ずしも IV 族元素を含有する触媒物質とペロブスカイト又は層状ペロブスカイト構造酸化物材料とが完全に固溶した状態でなくても、結晶格子中の陽イオン位置又は酸素八面体の中心に Si^{4+} 、 Ge^{4+} 又は Sn^{4+} を含む材料であればよい。

ペロブスカイト又は層状ペロブスカイト構造酸化物を構成する結晶格子中の陽イオンが又は酸素八面体の中心のイオンが Si^{4+} 、 Ge^{4+} 又は Sn^{4+} によって置換されている場合には、その置換の程度は、特に限定されるものではなく、例えば、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の場合、Ti を 0.1 個の Si で置換した $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.9}\text{Si}_{0.1}\text{O}_{12}$ で結晶化温度の低減等の差異が現れ、Ti を 0.5 個の Si で置換した $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.5}\text{Si}_{0.5}\text{O}_{12}$ ではさらに電気的特性の改善が認められたことから、1 分子あたり 0.1 個以上、さらに、0.5 個程度が挙げられる。また、別の観点から、ペロブスカイト又は層状ペロブスカイト構造酸化物と IV 元素を含有する触媒物質とが、1 : 0.01 ~ 5 程度、好ましくは 1 : 0.01 ~ 0.8 程度、1 : 0.01 ~ 0.6 程度、1 : 0.01 ~ 0.5 程度のモル比で固溶してなる。さらに別の観点から、ペロブスカイト又は層状ペロブスカイト構造酸化物を構成する結晶格子中の陽イオン又は酸素八面体の中心のイオンが、50 % 程度以下、40 % 程度以下、35 % 程度以下、 Si^{4+} 、 Ge^{4+} 又は Sn^{4+} によって置換されていてもよい。

一般に、 ABO_3 ペロブスカイト酸化物材料の場合、結晶としての存在条件として、結晶格子、例えば、酸素八面体の各構成イオンのイオン半径に対する制約がある。これは寛容係数 t によって表され、寛容係数 $t = (R_A + R_O) / (2(R_B + R_O))$ が、 $0.8 < t < 1.02$ の範囲に存在する必要がある。

また、 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ 、ピスマス層状ペロブスカイト材料の場合、仮想ペロブスカイト格子を構成するイオンに対する寛容係数 t の制約は、 $m=2$ の場合、 $0.81 < t < 0.93$ 、($m=3$ の場合、 $0.83 < t < 0.91$)、 $m=4$ の場合、 $0.85 < t < 0.89$ 、 $m=5$ の場合、 $0.86 < t < 0.87$ であり、 m が大きくなるに従って t の許容範囲は狭くなることが知られている(竹中正:応用電子物性分科会研究報告,

応用物理学会応用電子物性分科会, 456(1994)1-8)。なお、 $m=3$ の場合の寛容係数 t は記載されていないため、 $m=2, 4, 5$ の最小、最大寛容係数値より、図 1 に示したように、比例関係を外挿して求めることができる。

PZT、SBT、BIT において、寛容係数 t を当てはめると、結晶格子、例えば、
 5 酸素八面体の中心を Si^{4+} で置き換える場合、寛容係数 t は、それぞれ PZT : $t=1.10(\text{\AA})$ 、SBT : $t=1.09(\text{\AA})$ 、BIT : $t=1.04(\text{\AA})$ となり、全て許容範囲に当てはまらない。なお、それぞれのイオン半径は $\text{O}^{2-} : 1.26(\text{\AA})$ 、 $\text{Pb}^{2+} : 1.33(\text{\AA})$ 、 $\text{Sr}^{2+} : 1.32(\text{\AA})$ 、 $\text{Bi}^{3+} : 1.17(\text{\AA})$ 、 $\text{La}^{3+} : 1.17(\text{\AA})$ 、 $\text{Ti}^{4+} : 0.75(\text{\AA})$ 、 $\text{Zr}^{4+} : 0.84(\text{\AA})$ 、 $\text{Ta}^{5+} : 0.78(\text{\AA})$ 、 $\text{Si}^{4+} : 0.40(\text{\AA})$ と Shannon (1976) と Prewitt (1969, 70) に
 10 よる経験的イオン半径を用い、PZT のような固溶体の場合、 $\text{Zr}/\text{Ti}=0.52/0.48$ なので、 $0.84 \times 0.52 + 0.75 \times 0.48 = 1.18(\text{\AA})$ と平均値をイオン半径とした。

このようなことから、ペロブスカイト構造、層状ペロブスカイト構造酸化物材料の結晶格子、例えば、酸素八面体の中心 (B サイト) を Si^{4+} で置換することは、ほとんどの場合、寛容係数 t が許容範囲外となり、 Si^{4+} で B サイトを置換することは非常に困難であることがわかる。このことは、SBT において、
 15 B サイトイオンとして Ti、Ta、Hf、W、Nb 又は Zr 等の金属が置換し得ることが記載されているが、半金属である Si^{4+} 等については置換し得ることは記載されていない米国特許第 5 5 1 9 2 3 4 号からも明らかである。

また、ペロブスカイト又は層状ペロブスカイト構造の格子点に置換するため
 20 には、 SiO_6^{4-} という 6 配位の八面体構造をとる必要があるが、IV 族元素は、配位数が 4 であり、例えば、 SiO_2 (SiO_4^{4-}) という四面体構造をとる。しかも、地球の 600 km 地下マントル層中における 20 GPa (200000 気圧) 以上の高圧下では、 CaSiO_3 や MgSiO_3 等のペロブスカイト構造材料が多量に存在する (S. K. Saxena et al., Science, "Stability of Perovskite (MgSiO_3)
 25 in the Earth's Mantle", 274(1996) p1357-1359) が、このような高圧環境下以外では IV 族元素 (Si、Ge、Sn) の 6 配位構造は存在しないことが知られている。

にもかかわらず、本発明においては、上記のような構成により、結晶構造中に最も強い共有結合性を導入すること、つまり、結晶相の格子点にある原子を、
 30 C、Pb 以外 (C はイオン半径が小さすぎ、Pb はイオン半径が大きすぎる。) の IV 族元素 (Si、Ge、Sn) で不規則に別種の原子と置換するか、ある

いは、格子間隙に I V 族元素が統計的に分布されるように入り込ませることができ、ペロブスカイト構造酸化物材料において、活性水素 (H^+) や印加電界 (e^-) 等のイオンが作用するプロセスに対して非常に反応性に富むイオン結合の反応性を防止することができる。その結果、水素還元雰囲気下においても、ペロ
5 ブスカイト構造を破壊されることを防止することができる。

また、ペロブスカイト又は層状ペロブスカイト構造酸化物は、その結晶核発生のために大きな熱エネルギー（焼成温度）を必要とするが、成長時の熱エネルギーは低くてよい（T. Kijima, S. Satoh, H. Matsunaga and M. Koba
10 "Ultra-Thin Fatigue-Free $Bi_4Ti_3O_{12}$ Films for Ferroelectric Memories" Jpn. J. Appl. Phys, 35(1996) p1246-1250)。そのため、触媒物質を用いることにより、酸化物材料を構成する元素を含有する原料から、酸化物材料への反応を促すとともに、酸化物材料の結晶核発生の際の活性化エネルギーを低減させることにより、結果として、結晶化温度を低下させることができる。

具体的には、固溶体を結晶化するために焼成する際の温度は、最終的に得ようとする酸化物材料の特性、各溶液の組成等により適宜調整することができる
15 が、通常、ペロブスカイト又は層状ペロブスカイト構造酸化物形成用ゲル溶液を用いて薄膜を形成する場合の焼成温度より低い温度、例えば、 $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$ （PZT）の場合、450℃から600℃程度、 $Bi_4Ti_3O_{12}$ (BIT) 及び $Bi_{4-x}La_xTi_3O_{12}$ (BLT) の場合、500℃から650℃程度、 $SrBi_2Ta_2O_9$ (SBT) の場合、500℃から650℃程度が挙げられる。
20

さらに、IV 族元素含有触媒物質を用いることにより、このペロブスカイト又は層状ペロブスカイト構造酸化物を構成する原料の分解を促進することができ、有機金属原料中の C を膜中から除去することが可能となる。

本発明の酸化物材料は、IV 族元素含有触媒物質とペロブスカイト又は層状
25 ペロブスカイト構造酸化物との固溶体であるが、これらは、酸化物材料中で混在していることが好ましい。通常、ペロブスカイト又は層状ペロブスカイト構造酸化物は下部電極として用いられる導電膜（一般には Pt 属）の触媒能のみを用いて結晶化するため、結晶核の発生密度は低い。そのため、結晶核が成長を続けて最終的に膜状となった時には、上に凸の荒れた表面モフォロジーとな
30 り、100nm以下の膜厚では印加電界がリーク電流となり、酸化物材料の特性を効果的に取り出せない。しかし、これらが混在することにより、膜中のい

たところで結晶核を発生させることができ、これにより、酸化物材料の薄膜化、緻密化を図ることができる。

また、IV 族元素含有触媒物質の表面では、ペロブスカイト又は層状ペロブスカイト構造酸化物（例えば、BIT 等）が選択的に生成する。その結果、両者がほぼ完全に固溶し、ペロブスカイト単一相を得ることが可能となる。なお、両者が完全に固溶した状態とならず、IV 族元素含有触媒物質が残存する場合があるが、その場合でも、得られた酸化物材料はペロブスカイト単一相と同等の良好な特性を示す。例えば、ペロブスカイト又は層状ペロブスカイト構造酸化物材料が強誘電体である場合、強誘電体の分極による変位により、強誘電体の分極と同じに触媒材料も分極することにより受動的な強誘電体として機能するために、強誘電体特性を劣化させることはない。

なお、本発明では、IV 族元素含有触媒物質は、結晶化プロセスの加熱時において、ペロブスカイト又は層状ペロブスカイト構造酸化物の結晶核の発生を促すが、この際には安定に存在している。例えば、 SiO_2 （又は GeO_2 、 SnO_2 ）は4配位であり安定である。そして、結晶核がその表面で形成された後で、降温時に、シリケートあるいはゲルマネートとペロブスカイト又は層状ペロブスカイト構造酸化物との間の熱膨張差から膜中に大きな圧縮応力が働く。この圧縮応力の働きで、ペロブスカイト又は層状ペロブスカイト構造酸化物の結晶格子中にシリコン等が置換される。なお、IV 族元素含有触媒物質とペロブスカイト又は層状ペロブスカイト構造酸化物との組み合わせ方によっては、例えば、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ と $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ とを固溶させて、ペロブスカイト又は層状ペロブスカイト構造酸化物材料のいわゆるAサイトイオンとBサイトイオンとを同時に置換して、最終的に $(\text{Bi}, \text{Y})_4(\text{Ti}, \text{Si})_3\text{O}_{12}$ を得ることができ、種々の特性、例えば強誘電体特性を有する酸化物材料を生成することができる。

以下に、本発明の酸化物材料について、図面に基づいて詳細に説明する。

実施例1： Bi_2SiO_5 （BSO）の触媒性

基板上に形成された白金電極上にBSOゾルゲル溶液をスピンコートし、ホットプレート（400℃）上で有機分を除去し、100nmのBSO薄膜を作製した。

次に、BSO薄膜が形成された白金付き基板を1%アンモニア水溶液中に浸

漬させた。この時、B S O 薄膜中の Bi^{3+} がアンモニア水溶液中で $\text{Bi}(\text{OH})_3$ となり、結果として水溶液中で H^+ 過剰となり、p H 5 の弱酸性を示した。

また、10重量%の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (B I T) 溶液、10重量%のB S O溶液及びB I T-B S O混合溶液(B I T 1モルに対しB S Oが0.4となるよう
5 に混合した混合溶液: $R = 0.4$) をそれぞれ用いて、示唆熱分析(TG-DTA)を行った。その結果を図2に示す。

図2によれば、B S O溶液が350℃程度の低い温度で結晶化していることが分かる。B I T溶液は600℃付近に非常にブロードな結晶化ピークを示しており、結晶化しにくいことが分かる。B I T-B S O混合溶液は、まずB S
10 Oのものと思われる350℃付近のピークに続いて、400℃程度に明確な結晶化のピークを有している。これは、B S Oがまず結晶化し、B S O結晶の作用により、B S Oの表面でB I Tが低温で結晶化したものである。

また、図2におけるTGチャートを比較したところ、B I T溶液の場合は800℃まで緩やかに重量が減少する。一方、B I T-B S O混合溶液では、重量減少は400℃までが大きく、それ以後は殆ど変化がない。これは、B I T
15 -B S O混合溶液において、B S Oが酸触媒として作用して、400℃以下の温度で、有機金属を十分に分解して金属イオンを強誘電体へ、炭素成分を CO_2 へと変化させたためである。

なお、図3に示したように、B I T-B S O混合溶液及びB L T溶液を用いて作成した薄膜のEDX (Energy Dispersive X-ray) 分析したところ、B I
20 T-B S O混合溶液を用いた場合には、材料中に炭素の残漬がほとんどなくなっていることが分かる。

以上より、IV族元素含有触媒物質(B S O)を用いることにより、層状ペロブスカイト構造酸化物(B I T)において、有機金属の分解を促進するとともに、酸化物材料を低温で結晶化させることができることが分かった。
25

実施例2：ゾルゲル法による成膜

まず、5重量%のB I Tゾルゲル溶液と1重量%のB S Oゾルゲル溶液とを混合してB I T-B S O混合溶液($R = 0.4$)を調製した。この際の混合溶液は、図4に示すように、各成分が混在する状態である。

30 白金電極上に、この混合溶液を用いて、①スピコート(500rpmで5秒間→4000rpmで20秒間)、②乾燥(大気中、50℃で2分間、③仮焼成(大気中、

400℃で5分間)の一連工程を4回繰り返し、膜厚を100nmとした。この際の膜は、図5(a)に示したように、BSOのみが結晶化した状態であり、図6(a)に示したように、結晶化したBSOをアモルファスBITが取り囲む状態が確認できた。

- 5 続いて、④焼成(結晶化)(600℃、15分間、1kg/cm²の酸素中でのRTA)を行い、得られた酸化物材料膜上に上部白金電極を形成した。

その後、⑤ポストアニール(500℃、5分間、2kg/cm²の酸素中でのRTA)を行った。

- 10 結晶化後の酸化物材料膜のXRDを測定した結果、図5(b)に示すように、BSO結晶の反射ピークが完全に消失していた。

また、得られた酸化物材料膜のヒステリシス特性を測定したところ、図7(a)に示すように、良好なヒステリシス特性が確認できた。

- 15 なお、比較のために、5重量%のBITゾルゲル溶液と1重量%のBSOゾルゲル溶液とをそれぞれ調製し、図6(b)に示すように、BITは1層当たり14nm、BSOは1層当たり7nmとして、交互に9層、総膜厚を約100nmとする以外は、上記①から③と同様の方法で成膜した。なお、膜全体の組成は、 $R=0.4$ となるように調整した。

- 20 上記④及び⑤を行って結晶化した後の酸化物材料膜は、従来のBIT膜と異なり、500℃でBIT層の結晶化が確認できた。結晶化温度低減の起源がBSO結晶における一種の触媒的な作用にあるためである。しかし、XRDを測定した結果、図5(c)に示すように、BSOとBITとの結晶化ピークが混在しており、単層となっていないことが分かる。

また、得られた酸化物材料膜のヒステリシス特性を測定したところ、図7(b)に示すように、ヒステリシス特性は認められなかった。

- 25 上記の結果は、BIT-BSO薄膜中において、BSOが層状ペロブスカイト構造に結晶構造を変化したことを示している。

- 30 つまり、上記の結果は、BSO結晶中の SiO_4^{4-} 四面体が SiO_6^{8-} 八面体へと構造を変化させ、最終的にSiをBサイトイオンとして30%以上含む $\text{Bi}_4(\text{Ti}, \text{Si})_3\text{O}_{12}$ と変化していることを意味している。この構造が成立する時、Siの配位数は4から6へと変化すると同時に、イオン半径が0.04nmから0.054nmへと変化する。これは、Siは、大気圧環境下ではイオン半

径が小さすぎてペロブスカイト構造を形成しないが、地球の地下のマントル層中での 20 GPa もの圧縮応力下ではペロブスカイト構造酸化物が存在している (Irifune, T. & Ringwood, A. E., Phase transformations in subducted oceanic crust and buoyancy relationships at depths of 600-800 km in the mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 117, 101-110 (1993).、Surendra, K. S. *et. al.*, Stability of Perovskite (MgSiO_3) in the Earth's Mantle. *Science*. 274, 1357-1359 (1996).、Dubrovinsky, L. S. *et. al.*, Experimental and Theoretical identification of a new high-pressure phase of silica. *Nature*. 388, 362-365 (1997)) ことから、BIT-BSO 薄膜中に大きな圧縮応力が生成した結果であると考えられる。

このような大きな圧縮応力の生成には BSO と BIT との間の熱膨張係数の違いが大きな役割を果たしている。つまり、BSO ゲルと BIT ゲルとを混在させた溶液を用いることにより、BSO 結晶の周囲を BIT 結晶が取り囲み、結晶化アニール後に高温から室温に冷却される降温時に、BIT によって BSO を押しつぶすほどの (結晶構造を変化させる) 圧縮応力が付加される。BSO は SiO_2 が主要構成物質であり、石英 (Si) の熱膨張係数と大きく変わらないであろうと考えると、BSO の熱膨張係数は無視できるほど小さく、BIT の線膨張係数を計算 (Subbarao, E. C., Ferroelectricity in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and Its Solid Solutions. *Phys. Rev.* 122, 804-807 (1961).) し、文献中のヤング率を用い (Nagatsuma, K., Ito, Y., Jyomura, S., Takeuchi, H. and Ashida, S., Piezoelectricity, in FERROELECTRICITY AND RELATED PHENOMENA. 4, 167-176 (Gordon and Breach Science Publishers, London, 1985). Jaffe, B., Cook, W. R. and Jaffe, H., Non-Perovskite Oxide Piezoelectrics and Ferroelectrics, in PIEZOELECTRIC CERAMICS. 70-74 (ACADEMIC PRESS, NEW YORK, 1971).)、BIT 結晶の収縮から発生する圧縮応力を計算したところ (Ishiwara, H., Sato, T. & Sawaoka, Epitaxial growth of strain-free Ge films on Si substrates by solid phase epitaxy at ultrahigh pressure. *Appl. Phys. Lett.* 61, 1951-1953 (1992).)、白金電極の収縮からの応力等は考慮していないにもかかわらず、BSO 結晶には 12 GPa 程度の大きな圧縮応力が付加される。

一方、図 6 (b) のようなサンドイッチ構造の場合、両者の界面のすべり効

果で圧縮応力は開放されてしまうため、B I T - B S O 膜中の構造変化は生じない。

また、図 5 (b) に示した B S O - B I T 結晶の X R D パターンは、図 5 (c) に示した積層構造の B I T 結晶と比較して、 0.3° から 1° の大きなピークシフトが確認できる。このピークシフト量から、B I T - B S O 結晶は B I T と比較して約 8 % もの体積収縮を起こしていることが分かる。このような体積収縮を発生させるには、 $20 \sim 30 \text{ GPa}$ の圧縮応力を加える必要があることが知られている (J. Haines et al., Physical Review B, 58(1998)2909-2912; J. Haines and J. M. Leger, Physical Review B, 55(1997)11144-11154; B. B. Karki et al., Physical Review B, 55(1997)3465-3471)。

つまり、B I T - B S O 構造は、図 8 に示すように、結晶化工程において、加熱時には、B S O により B I T が低温で結晶化し、冷却時には、B S O と B I T との間の熱膨張の違いにより、 $\text{Bi}_4(\text{Ti}, \text{Si})_3\text{O}_{12}$ (B S O - B I T) 固溶体が形成される。S i 原子がペロブスカイト構造を形成した時、S i の強い共有結合性により、大きな共有結合性を有したペロブスカイト結晶となり、よって、これまでの強誘電体にはありえなかった水素への高い耐性が生じる。

ゾルゲル溶液

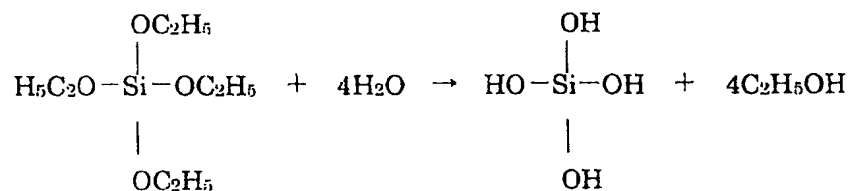
ゾルゲル法においてその酸化物材料薄膜を形成するのに使用する液としては、金属アルコキシド、有機酸塩、無機塩等をアルコール等の有機溶媒に溶解したものが好適に用いられる。なかでも、一定の蒸気圧を有しており、加熱還流 (蒸留) 工程を経ることで、高純度品を容易に得ることができ、有機溶媒に容易に溶解し、水と反応して水酸化ゲル状又は沈殿状となり、酸化雰囲気中での焼成工程により金属酸化物を生じることを考慮すると、金属アルコキシドを用いることが好ましい。なお、これらのゲル溶液を調製するための有機溶媒は、良く混ざり合い、かつそれぞれは無水溶媒であるため混合したことでさらに縮重合が進むようなことはないことから、*n*-ブタノール、*n*-プロパノール、2-メトキシエタノール等のアルコール類を用いることが好ましい。

金属アルコキシド等を構成する金属元素としては、IV 族元素含有触媒物質、ペロブスカイト又は層状ペロブスカイト構造酸化物を構成する元素であればどのような元素でもよく、例えば、アルカリ金属 : K、Li、Na、アルカリ土類金属 : Ba、Ca、Mg、Sr、III 属 : Al、B、In、IV 属 : Si、Ge、Sn、V 属 : P、

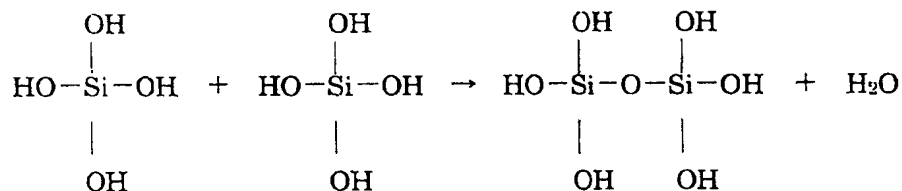
Sb、Bi、遷移元素：Y、Ti、Zr、Nb、Ta、V、W、ランタノイド：La、Ce、Nd 等が挙げられる。

- 5 金属アルコキシドを出発原料に用いる場合には、部分加水分解によって縮重合を制御することで、以下に示したように『 n =分子長(大きさ)』が制御できるため、有利である。すなわち、既知量の水を添加することで、その金属アルコキシドの縮重合反応自身を制御することができる。

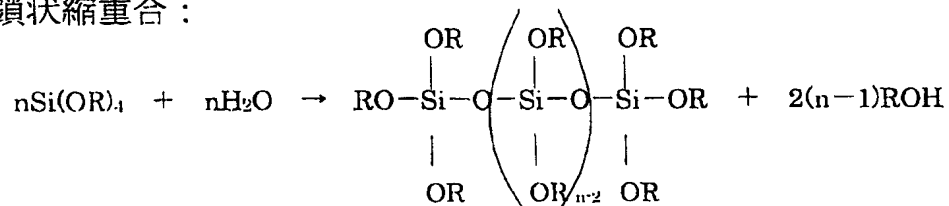
(1)加水分解：



(2)2 分子縮重合：



鎖状縮重合：



- 10 こうして得られた縮重合物からなるゲル溶液をスピンコート法、ドクターブレード法、噴霧等の方法により基板等に塗布することで薄膜を得ることができる。

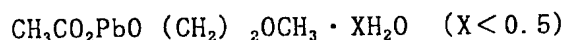
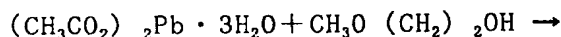
この実施例においては、P Z Tを形成するための金属アルコキシドとカルボン酸金属塩との系、すなわち Pb (鉛) の出発原料として酢酸鉛 ($(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、Ti (チタン) の出発原料としてチタンテトライソプロポキシド ($((\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{O})_4\text{Ti}$)

$(\text{CH}_3)_2\text{CHO})_4\text{Ti}$ 、Zr (ジルコニウム) の出発原料としてジルコニウムテトラ- n -ブトキシド $((\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O})_4\text{Zr})$ 、溶媒として 2-メトキシエタノール $(\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH})$ を用いて説明する。

図 9 は、PZT 強誘電体薄膜形成用ゾルゲル溶液の合成フローシートである。

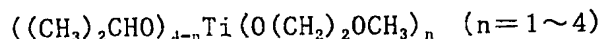
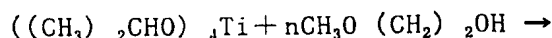
- 5 上記の化学式において、Si の代わりに Pb、Zr、Ti のアルコキシドを混合縮重合 (部分加水分解) することで、各元素が酸素原子を介して結合した、いわゆる PZT 強誘電体形成用ゾルゲル溶液が得られる。

- 上記したように、加水分解重縮合物の重合度は、添加する水の量を調整することにより行うことができるため、まず、結晶水として存在する $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中の $3\text{H}_2\text{O}$ を取り去る、すなわち溶媒である $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ とともに加熱還流し、溶媒とともに共沸で水を留出させる。留去することで得られる粘性液体の化学構造は、 $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ のアセテート基 $(\text{CH}_3\text{CO}_2-)$ の一つが 2-メトキシエトキシ基 $(\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}-)$ に置き換わった $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{PbO}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ($X < 0.5$) となる。この置換反応の際、酢酸 $(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})$ 及び酢酸と $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ とのエステル $(\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3)$ と水 (H_2O) が生ずる。

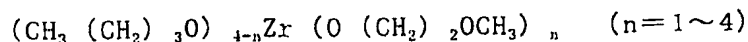
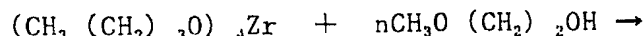


次に、 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ に $((\text{CH}_3)_2\text{CHO})_4\text{Ti}$ を溶解することで、以下のようなアルコール交換反応が起こり、溶媒が存在しないときは 1.4 量体で存在する

- 20 $((\text{CH}_3)_2\text{CHO})_4\text{Ti}$ は、そのイソプロポキシ基 $((\text{CH}_3)_2\text{CHO}-)$ の一部あるいは全部が 2-メトキシエトキシ基に置き換わる。

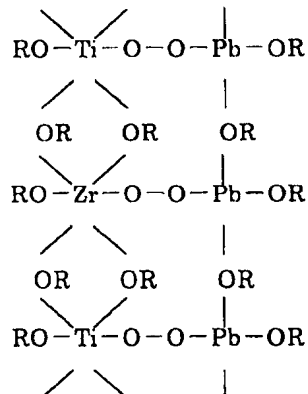


- 25 また、 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ に $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O})_4\text{Zr}$ を溶解する場合も同様なアルコール交換反応が生ずる。



- 30 これら 3 液を混ぜ合わせ、さらに、この分子に測量ずみの水を加えることで、加水分解を制御し、より大きな分子として、PZT 強誘電体薄膜形成用ゾルゲル溶液を得る。なお、この場合の各元素のアルコキシド等の混合比は、得ようとする強誘電体材料等の組成を考慮して適宜調整することができる。

この溶液中には、以下のようなポリマーが存在している。



上記 PZT 強誘電体薄膜形成用ゲルと同様の加水分解及び縮重合工程を用いて、図 10 に示した BSO ゲルを形成する。

- 5 なお、ゾルゲル法に対して有機金属分解法(MOD法)と称する方法がある。この方法は、金属アルコキシド、有機酸塩をトルエン ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) やキシレン ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$) 等の有機溶媒に溶解し、この液を基板に塗布し、熱分解によって酸化物薄膜を得る方法である。この方法は、一切水を添加しないため、加えられた金属アルコキシド、有機酸塩は溶液中で、そのままの形で存在し、縮重合していない。しかし中には、SBT のように配位子交換反応を起こすことで、縮重合体として存在するものもある。

- 15 例えば、SBT 強誘電体薄膜形成用溶液は図 11 のようにして調製した、いわゆる MOD 溶液によるものであるが、カルボン酸塩のカルボニル基 ($-\text{CO}-$) が仲立ちとなって、Bi 元素と Ta 元素が交互に入り込んだゲル構造を形成し、その空隙に Sr が存在している、すなわち縮重合していると考えられるため、本発明における縮重合ゲル (ゾルゲル溶液) の範疇である。

- 20 上記のように、加水分解を制御して縮重合させた強誘電体薄膜形成用 BIT、SBT、PZT 溶液と加水分解を制御して縮重合させた IV 族元素含有触媒物質形成用 BSO 溶液とを、それぞれ室温で混合する。強誘電体形成用ゲル溶液と触媒物質形成用ゲル溶液との混合比は、各溶液の組成、最終的に得ようとする酸化物材料の特性、焼成温度等を考慮して適宜調整することができる。

例えば、n-ブタノール (比重: 0.813) を溶媒とする Bi_2SiO_5 (BSO) ゾルゲル溶液を $\text{R} = 0.4$ の割合で n-プロパノール (比重: 0.79) を溶媒とする $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT) ゾルゲル溶液を混合したものを原料溶液とする場合、

いずれも濃度が 10 wt %であったとすると、溶媒中に含まれる BSO と BIT とのグラム数は、1 リットル中に $BSO: 1000 \times 0.813 = 813 \text{ g}$ 、 $BIT: 1000 \times 0.79 = 790 \text{ g}$ が含まれることとなる。ここで、BSO 及び BIT の酸素を除いた 1 モルあたりの分子量は、それぞれ BSO: 446.0455、
 5 BIT: 979.56 であるから、それぞれのモル濃度は BSO: 1.8 モル/リットル、BIT: 0.81 モル/リットルとなる。したがって、両者を混合して R=0.4 の混合ゾルゲル溶液を作製する場合、BIT が 1 に対して、BSO が 0.4 の比率で混合するのであるから、BSO ゾルゲル溶液 150 ml に BIT ゾルゲル溶液を 850 ml 添加すればよいことになる。

10 また、それぞれの溶液は、縮重合が終了したものを用いることが好ましい。これにより、各溶液は無水状態になっており、混合してもこれ以上、加水分解が進行することはない、非常に安定した原料溶液となる。

ゾルゲル溶液の水分状態

上記と同様に調製した 5 重量%の BIT ゾルゲル溶液と 1 重量%の BSO ゾルゲル溶液との混合溶液の入った密閉容器をクリーンルーム内のドラフト
 15 チャンバー中で 1 時間ほど開栓した後、栓を閉めて 24 時間後に、上記の条件と同様に図 6(a) の薄膜を形成した。

このように、意識的に混合ゾルゲル溶液中に大気中の水分を取り入れた後に成膜を行ったところ、図 12 に示すように常誘電体パイロクロア層が成長しており、BSO の作用が機能していないことが分かる。この結果、図 13 に示したように、強誘電特性も非常に乏しいものであった。
 20

これは、空気中の水分により加水分解が進行し、混合ゾルゲル溶液中で BSO と BIT のネットワークが独立して存在できなくなり、図 4 のような構造を保持できなくなったためである。このように、IV 族元素含有触媒物質形成用
 25 ゾルゲル溶液と強誘電体形成用ゾルゲル溶液を無水状態で混合する、つまり、IV 族元素が酸素を介して結合したゲルと強誘電体構成元素が酸素を介して結合したゲルとを同一溶液中に分散させて独立に存在させた溶液を薄膜形成の原料溶液とすることが重要である。

実施例 3

30 BSO-Bi₄Ti₃O₁₂ (BIT)、BSO-SrBi₂Ta₂O₉ (SBT) 及び BSO-PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃ (PZT) 固溶体薄膜の特性

実施例 2 にしたがって、加水分解を制御して縮重合が完了した強誘電体薄膜形成用 BIT、SBT、PZT 溶液と加水分解を制御して縮重合が完了した誘電体材料薄膜形成用 BSO 溶液とを、それぞれ室温で混合する。なお、強誘電体形成用混合ゲルにおける BSO ゲル含有率は、BIT、SBT、PZT それぞれに対し、モル濃度比 $R=0.4$ 、 0.33 、 0.1 とした。なお、各原料ゲルは化学量論組成のものをを用いた。

次に、Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上に、上記ゾルゲル混合溶液をスピンコート法により塗布し、以下の成膜条件で成膜した。膜厚は全て 100nm とした。

[強誘電体薄膜形成条件]

- ①スピンコート (500rpm で 5 秒間→4000rpm で 20 秒間)、②乾燥 (大気中、50℃で 2 分間)、③仮焼成 (大気中、400℃で 5 分間) の一連工程を 4 回繰り返し、続いて、④焼成 (結晶化) (450~700℃、10 分間、酸素中での R T A) を行った。

- 図 1 4 は、上記プロセスにより形成した膜厚 100 nm の従来 BIT 及び本発明の BSO-BIT ($R=0.4$) の XRD パターンである。

本発明による BSO を添加した BIT は、500℃でも良好な結晶性を示した。一方、BSO を含まない BIT は 700℃でも BIT の単一層を得ることはできず、誘電体パイロクロア層 (Bi₂Ti₂O₇) と BIT とが混在していることが分かる。

- 以上から、本発明による BSO 添加 BIT は従来の BIT と比較して約 200℃の低温結晶化がなされていることが分かる。

また、従来 BIT と本発明による BSO 添加 BIT の表面観察を行ったところ、従来の BIT は、600℃ではほとんど結晶化ピークが見られないにもかかわらず、非常に荒れた膜表面状態であったのに対し、本発明の BSO 添加 BIT は、緻密平滑な膜表面を有していた。

- また、両者の TEM 断面像により白金と強誘電体の界面を観察したところ、従来の BIT は厚さ 5nm 程度のアモルファス層の存在が確認されたが、本発明による BSO 添加 BIT の界面はアモルファス層の存在もなく、良好な界面を有していた。

このことは、両者の結晶成長の機構が全く異なることを示している。

- つまり、従来 BIT の場合、図 1 5 (a) に示すように、BIT 結晶初期核は全て白金電極との界面にのみ発生し、それが上部及び白金界面に沿って成長した

ため、成長後の膜表面は上に凸の荒れた表面モフォロジーとなる。

一方、本発明の BSO 添加 BIT は、図 1 5 (b) に示したように、結晶化前のアモルファス状態を形成した際の 5 つの界面 (形成条件に示したように Pt 基板上に 4 層塗布を行っているため、Pt 電極との界面と各層併せて 5 つの界面) 5 全てで、BIT 結晶初期核が発生している。特に、Pt 電極との界面にアモルファス層の存在もない。この結果、緻密、平滑な表面モフォロジーとなったと考えられる。なお、このことは、450℃という低温から結晶化が始まる BSO の寄与が大きい (Kijima, T. & Matsunaga, H. Preparation of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Thin film on Si(100) Substrate Using Bi_2SiO_5 Buffer Layer and Its Electric Characterization. Jpn. J. Appl. Phys. 37, p5171-5173(1998))。 10

また、図 1 6 の XRD パターンに示したように、550℃で10分間の焼成を行った BSO 添加 SBR ($R=0.33$)、450℃で10分間焼成を行った BSO 添加 PZT ($R=0.1$) に関しても BIT と同様に結晶化温度の低減及び表面モフォロジーの大幅な改善が見られた。なお、従来 PZT の場合には、白金電極との界面に 15 低誘電率のアモルファス層が形成されていた。

次に、得られたそれぞれの強誘電体薄膜に対して直径 100 μm ϕ の白金上部電極を形成し、P-V ヒステリシス特性を測定した。

その結果、本発明による BSO 添加 BIT、SBT、PZT 強誘電体薄膜はそれぞれ従来の BIT、SBT、PZT 強誘電体薄膜に対して、150~200℃程度の低い焼成 20 温度にもかかわらず、図 1 7 に示す良好なヒステリシス特性が認められた。一方、従来からの BIT、SBT、PZT 強誘電体薄膜は、膜厚 100 nm では、そのあれた表面モフォロジーに起因すると思われるリーク特性の悪さからヒステリシスは確認できなかった。

得られた強誘電特性は、500℃の BSO 添加 BIT が、残留分極 $\text{Pr}=17 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 25 抗電界 $\text{Ec}=95 \text{ kV}/\text{cm}$ を示し、600℃の BSO 添加 BIT が、残留分極 $\text{Pr}=21 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、抗電界 $\text{Ec}=95 \text{ kV}/\text{cm}$ を示した。550℃の BSO 添加 SBT が $\text{Pr}=7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $\text{Ec}=50 \text{ kV}/\text{cm}$ 、600℃の BSO 添加 SBT が $\text{Pr}=11 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $\text{Ec}=60 \text{ kV}/\text{cm}$ を示した。また、450℃の BSO 添加 PZT が $\text{Pr}=20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $\text{Ec}=45 \text{ kV}/\text{cm}$ 、550℃の BSO 添加 PZT が $\text{Pr}=25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $\text{Ec}=38 \text{ kV}/\text{cm}$ であった。

30 上記結果から分かるように、本発明の BSO を添加した強誘電体材料は、結晶化温度の低減及び表面モフォロジーの大幅な改善により、オリジナル強誘電体

材料の特性を変えることなく、それを最大限に引き出す効果を有していることが分かる。

次に、疲労特性の評価結果を図 18 に示した。それぞれ印加電圧 3 V、周波数 100kHz のパルス電界を印加して 10^{10} 回の分極反転を行ったところ、全ての強誘電体キャパシタにおいて、分極値の低下は 3 % 以下と非常に良好な疲労特性を示した。このことは、良好な結晶性、平滑な膜表面、異相を含まない良好な界面等によるものと考えられる。特に、従来 PZT は Pt 電極上で疲労することが知られているが、本発明による BSO 添加 PZT の場合、BIT と同様に、良好な疲労特性が得られた。

ここで、本発明と従来の違いをさらに考察すると、結晶成長の機構が異なるのみならず、結晶構造そのものが異なることが分かった。

本発明による BSO 添加 BIT と従来 BIT とで B サイトイオン置換以外の変化が生じていることは、両者の TEM 断面像の観察により明らかである。

従来 BIT では、BIT の c 軸長は $\sim 32 \text{ \AA}$ であり、図 19 のバルクの値と良く一致している。また、図中横方向に BIT が規則正しく繋がった構造であることが分かる。

一方、本発明の BSO 添加 BIT は、BIT の c 軸長が 31 \AA と短くなっていることが分かる。また、従来 BIT と異なり、図中横方向に繋がっておらず、部分的に上下にズレを生じており、ズレの部分に BSO が入り込んだ複雑な構造が確認できる。なお、BSO の c 軸長は $\sim 15 \text{ \AA}$ であり、図 20 のバルクデータとはほぼ一致する。

以上より、本発明による BSO 添加 BIT は、図 21 のような構造であることが分かった。このことは、BSO が BIT の結晶化を促進したことの証明である。さらに、結晶化のずれは、シリケートの成長機構を反映するものであり、この構造によりシリケート表面積が増大し、良好な機能を発揮した。

現実に使用している多結晶 Pt 基板も完全に表面が水平で凹凸のないものではなく、その上部に形成した強誘電体薄膜にも多くの凹凸が存在することになる。したがって、結晶化の際に、任意の場所で発生した BIT 初期核が成長すると、隣接するものが一致して繋がって成長しつづけることはほとんどなく、結晶の未接続の部分で結晶成長が妨げられることとなる。一方、本発明の構造であれば、多少基板に段差が存在しても、段差を吸収して強誘電体結晶が繋がって成

長することが可能となるという効果を併せもつ。

また、図 20 のような結晶構造であれば、誘電体 BSO を含んでいても良好な強誘電特性が得られることは以下のように説明できる。

一般に、使用基板とその上部の薄膜の格子マッチングが完全に一致するものはほとんどなく、両者の格子ミスマッチにより、薄膜中には格子歪や応力が存在する。また、本発明に用いた強誘電体は変位型と呼ばれる強誘電体であり、分極の際に変位し、それにより応力が発生する。

一方、BSO は、図 20 に示すように、 Bi_2O_3 層と SiO_2 層とが積層構造である。つまり、酸化ケイ素層は酸化ケイ素の 4 面体構造が酸化ビスマス層と水平方向に連なった構造をしている。酸化ケイ素は良好な圧電材料であり、外部からの圧力により分極を生じる。格子の不整合等による膜中の応力が原因となって、酸化ケイ素が分極すれば (BSO が分極すれば)、BSO が BIT の強誘電特性を損なうことなく、良好な特性を有効に引き出すことができる。

また、本発明による Pt/BIT/Pt キャパシタを、3 % H_2 を含有した N_2 中で 400℃ でアニールしたところ、図 22 に示すように良好な還元耐性を示した。このことは、BIT における B サイト Ti の一部が、添加した BSO 中の Si で置換され、BIT の共有結合性が強まったことが原因と考えられ、B サイト置換及び BSO との固溶の結果、BIT の c 軸長が変化したものと考えられる。

本発明による BSO と BIT の固溶体薄膜は、多量の Si を含むことが明確な差異となって示された。一般に Si 基板から多量の Si 元素が強誘電体膜中に拡散により混入した場合、これほど多量に混入していなくとも、拡散 Si がリーク電流密度の増大の原因となることが知られている。また、一般に Pt 等の金属電極が被覆した Si 基板の場合、Pt と Si 基板との密着性を向上させるために厚さ 200nm 程度の熱酸化 SiO_2 膜で覆い、かつ SiO_2 膜は非常に安定である。このため強誘電体薄膜作製時の焼成温度がよほど高くない限り、Si が強誘電体膜中に拡散してくることは困難である。現に従来 BIT の場合、焼成温度 700℃ であるが、強誘電体薄膜中には Si は拡散していないことが分かる。

また、本発明による BSO と BIT の固溶体薄膜は、多量の Si を膜中に含んでいるものの、非常に優れた強誘電特性が確認でき、上記膜中 Si は基板から拡散したものではなく、BSO 中の Si が分析により現れているものであり、このことは従来技術と本発明との大きな差異として容易に判別できる。

BIT-BSO 固溶体薄膜及び BIT- $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 固溶体薄膜の特性比較

10 重量%濃度の BIT ゾルゲル溶液に対し、10 重量%濃度の $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ゾルゲル溶液を $R=0.33$ の割合で混ぜ合わせた混合溶液を BIT- $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 固溶体形成用原料溶液とした。

- 5 次に、Pt/Ti/ SiO_2 /Si 基板上に、上記ゾルゲル溶液をスピコート法で塗布し、以下の成膜条件により、強誘電体薄膜を膜厚 100nm で形成した。

[強誘電体薄膜形成条件]

- ①スピコート (500rpm で 5 秒間→4000rpm で 20 秒間)、②乾燥 (大気中、150℃で 2 分間、③仮焼成 (大気中、400℃で 5 分間) の一連工程を 4 回繰り返
10 し、続いて、④焼成 (結晶化) (600℃、10 分間、酸素中での R T A) を行った。

- この時の XRD パターンを図 23 に示す。上記実施例で作製した $R=0.4$ の BIT+BSO、従来の BIT の XRD パターンを用いて比較した。なお、本発明による $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 添加 BIT 及び BIT+BSO は焼成温度を 600℃とし、従来の BIT は 7
15 00℃とした。

- 本発明による $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 添加 BIT 及び BIT+BSO の場合、従来の BIT と比較して全てのピークが高角側にシフトしており、 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 添加 BIT 及び BIT+BSO 結晶は BIT と比較して結晶全体が 8% (2%×2%×2%) 程度圧縮されて縮んだ構造であり、このことは膜中に相当量の圧縮応力が存在することを示して
20 いる。

- すでに報告された SnO_2 、 GeO_2 等の高温下における圧縮実験結果 (B. B. Karki et al., Physical Review B, "Ab initio studies of high-pressure structural transformations in silica" 55(1997) p3465-3471; J. Haines et al., Physical Review B, "Phase transitions in ruthenium dioxide up to 40 GPa: Mechanism for the rutile-to-fluorite phase transformation and a model
25 for the high-pressure behavior of stishovite SiO_2 " 48(1993) p13344-13350; J. Haines et al., Physical Review B, "X-ray diffraction study of the high-pressure: Relationships between structure types and implications for other rutile-type dioxides" 55(1997) p11144-11154)) から、強誘電体
30 結晶の体積が 8% 程度圧縮されるには、膜全体に 25～30 GPa の圧縮応力が印加される必要があり、本発明の薄膜にも同等の圧縮応力が付加されているこ

とが示された。

また、 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 添加 BIT のヒステリシス特性を測定したところ、BIT+BSO に比較して、ヒステリシス形状が若干劣るが、従来 BIT 薄膜では全く得ることができなかった非常に角型の良好なヒステリシス特性が得られた。また、
5 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 添加 BIT の膜疲労特性を評価したところ、 10^{10} 回の分極反転において、全く膜疲労は見られなかった。

上述した実施例において、結晶化温度が約 200°C 低減したのは、 Bi_2SiO_5 (BSO) の結晶化温度が 400°C と低く、かつ BSO 格子中の B i オキサイド層と ABO_3 あるいは $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ からなる強誘電体ペロブスカイト及びビスマス層状
10 構造強誘電体材料のペロブスカイト層及び擬似ペロブスカイト層の格子マッチングが良好な結果、BSO を結晶核として強誘電体ペロブスカイト及びビスマス層状構造強誘電体が結晶化する効果によるものである。

また、Si-O は共有結合性が強く、Si は金属元素ではないばかりか、ペロブスカイト構成元素の置換にはイオン半径の非常に近いものを用いるのが公知
15 であるが、 Ti^{4+} の 0.75\AA に対し Si^{4+} は 0.26\AA と非常に小さいため、 Si^{4+} を B サイトイオンの置換候補とは、本来考え難いにくいにもかかわらず、強誘電体材料の中の B サイトイオンを Si^{4+} イオンで置換したことにより、これまで強誘電体薄膜が抱えていた課題を解決するに至った。

Ge 含有触媒物質の使用

20 この実施例においては、B サイトイオンを Si ではなく、その同属元素 Ge で置換した強誘電体、すなわち B サイトイオンを Si^{4+} ではなく、 Ge^{4+} で置換した強誘電体について評価した。

基板には 100nmPt 被覆 Si 基板を用い、 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ を 16% 含む $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ソルゲル溶液を $R=0.4$ で混合した溶液を、基板上に、以下の成膜条件により、膜厚
25 100nm で薄膜形成した。

[強誘電体薄膜形成条件]

①スピンコート (500rpm で 5 秒間 $\rightarrow 4000\text{rpm}$ で 20 秒間)、②乾燥 (大気中、 150°C で 2 分間)、③仮焼成 (大気中、 400°C で 5 分間) の一連工程を 4 回繰り返
30 した。た。

この時、膜表面の AFM 観察を行ったところ、最も凹凸の激しい部分を表す

R_{MAX} は 2.001nm であり、膜全体の平滑性を表す Ra は 1.5022nm と非常に良好な表面平滑性を有していた。

次に、Pt 上部電極を形成し、上部 Pt と下部 Pt とを用いて、本発明による膜厚 100nm の $Bi_4Ge_3O_{12}$ - $Bi_4Ti_3O_{12}$ 強誘電体薄膜の強誘電特性の評価を行った。

- 5 その結果を図 2 4 に示す。D-E ヒステリシス特性は、 $Pr=19 \mu C/cm^2$ と良好であった。

また、疲労特性を評価した。その結果を図 2 5 に示す。 10^{10} 回の分極反転の繰り返しでも、殆ど膜疲労は見られず、良好な疲労特性を有していることが分かった。

- 10 このように、 Ge^{4+} にも、 Si^{4+} と同様に B サイトイオン置換の効果を有することが分かった。従って、 Bi_2SiO_5 と同様に、 Bi_2GeO_5 を用いることもできる。
 Bi_2SiO_5 (BSO) と $Bi_4Ti_3O_{12}$ (BIT) 及び Bi_2SiO_5 (BSO) と $SrBi_2Ta_2O_9$ (SBT) との固溶体
n-プロパノールを溶媒とする LSO ゼルゲル溶液を $R=0.4$ 添加した BIT 及び
 $R=0.33$ 添加した SBT を、それぞれ 25nm、50nm、100nm 膜厚でスピンコート法
15 により形成した。

また、BSO を $R=0.4$ 添加した $Bi_{3.25}La_{0.75}Ti_3O_{12}$ (BLT) ゼルゲル溶液を用いて、膜厚 10nm の超薄膜化を同時に行った。

[強誘電体薄膜形成条件]

- ①スピンコート (500rpm で 5 秒間→4000rpm で 20 秒間)、②乾燥 (大気中、
20 150℃で 2 分間、③仮焼成 (大気中、400℃で 5 分間) の一連工程を 4 回繰り返
し、続いて、④焼成 (結晶化) (BIT : 550℃、SBT : 600℃、10 分間、酸素中
での R T A) を行った。

- 膜厚 25nm の場合は 1 回塗り、膜厚 50nm の場合は 2 回塗り、膜厚 100nm の場
合は 4 回塗りを行った。10nmBLT 薄膜の場合、1 層塗り、かつ塗布時の回転
25 数を 7000 回転に設定して作製した。

続けて、上記実施例と同様に、上部 Pt 電極 (100 $\mu m \phi$) を形成し、P-E ヒ
ステリシス特性を評価した。図 2 6 及び図 2 7 に示したように、良好なヒステ
リシス特性が得られた。

- 図 2 6 に示したように、共通の印加電界 500kV/cm を印加した際のヒステリ
30 シス特性は BIT の場合、 $Pr=15 \sim 18 \mu C/cm^2$ 、 $Ec \sim 100kV/cm$ 、SBT の場合、 $Pr \sim 11 \mu C/cm^2$ 、 $Ec=60 \sim 70kV/cm$ と良好な一致を見せた。

また、図 2 7 に示すように横軸に印加電圧を取った場合、膜厚 100nm、50nm、25nm に対し、それぞれ抗電圧は、BIT の場合、1V、0.5V、0.25V、SBT の場合、0.7V、0.35V、0.2V と膜厚にほぼ比例して変化していることが分かる。

また、10nmBSO-BLT のヒステリシス特性を図 2 8 に示す。印加電圧 0.5V で飽和しており、 $Pr=16\mu C/cm^2$ 、 $Ec=100kV/cm$ 、0.7V 印加時で $Pr=17\mu C/cm^2$ 、 $Ec=120kV/cm$ を示した。つまり、厚さ 10nm の BSO-BLT を用いることで、0.5V の駆動電圧で使用が可能なメモリ素子を提供できることを示している。

以上より、強誘電体メモリの低電圧駆動化には薄膜化が有効であることが分かった。すなわち、これまで例を見ない強誘電体の薄膜化を達成することができ、Mbit クラスの高集積化メモリのための強誘電体超薄膜が得られる。

このことは、本発明を用いることで、仮焼成の段階までに膜中に存在する全ての界面で結晶核が発生する効果であり、中でも一番上部の界面を効果的に強誘電体薄膜の結晶化に用いることができるために、薄膜化にとって最も重要な緻密かつ平坦な表面モフォロジーを有することができる効果である。

15 IV 族元素含有触媒物質の固容量の変化による強誘電特性

BIT ゾルゲル溶液に LSO を $R=0.2$ 添加したゾルゲル溶液をベースに、さらにそこから BSO ゲルを添加して、 $R=0.2$ (BSO=0)、 $R=0.4$ (BSO=0.2)、 $R=0.8$ (BSO=0.6)、 $R=1.6$ (BSO=1.4)、 $R=3.2$ (BSO=3.0) と 5 種類の混合ゾルゲル溶液を作成した。

Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上に、上記混合ゾルゲル溶液を用いて、以下の成膜条件により、スピコート法により強誘電体薄膜を形成した。

焼成条件は 500℃、10 分間とし、膜厚は全て 100nm とした。

[強誘電体薄膜形成条件]

①スピコート (500rpm で 5 秒間→4000rpm で 20 秒間)、②乾燥 (大気中、150℃で 2 分間)、③仮焼成 (大気中、400℃で 5 分間) の一連工程を 4 回繰り返し、続いて、④焼成 (結晶化) (500、600、700℃、10 分間、酸素中での R T A) を行った。

$R=0.4$ (BSO=0.2) の BIT 膜の XRD パターンは、図 2 9 に示したように、基板温度 500℃でも良好な結晶性が確認された。

500℃で結晶化させた 5 種類の BIT キャパシタのヒステリシス特性は、図 3 0 に示すように、R の増大に反比例して Pr が減少する変化を示した。

従来、誘電体を強誘電体に添加した場合、多くの場合は数%の添加で悪影響

及ぼすことが多い。なぜなら、多くの誘電体は強誘電体よりも比誘電率が小さいため、印加電圧のほとんどが添加した数%の誘電体層に印加されてしまって、良好な強誘電特性を引き出せなくなるからである。

- 5 しかし、本発明の場合、BSO あるいは LSO を強誘電体に添加した場合、ベースとなる強誘電体材料の特性を最大限引き出すことができるとともに、これまでに強誘電体の抱えていた課題をほとんど解決することができた。

また、ベースの強誘電体のモル濃度を超えて $R=1.6$ まで BSO, LSO を添加しても、 E_c 及び P_r が異なる種々の強誘電体特性を引き出すことができた。

- 10 さらに、 $R=3.2$ と、ほとんどが誘電体となった場合は、強誘電性こそ発現しなくなったものの、比誘電率が約 200 の高誘電膜となっていることが分かる。

上記実施例の超薄膜化が可能という結果と併せて、本発明を用いることで、良好な強誘電体から DRAM 用キャパシタ材料並びに超微細トランジスタ用高誘電率ゲート酸化膜材料までと目的に応じて任意の誘電特性を有する薄膜を得ることができた。

- 15 つまり、上記実施例に示したように、ベースの強誘電体のモル濃度を超えて本発明による BSO, LSO を添加した場合、 E_c 及び P_r を任意の値に制御することができ、このことは固溶体を形成した証拠である。

次に、PZT ($Zr/Ti=52/48$) に対し、BSO を $R=0.025$ 、 0.05 、 0.1 、 0.2 と添加した場合の強誘電体特性を測定した。

- 20 なお、成膜条件は、以下の条件を用いた。

- ①スピンコート (500rpm で 5 秒間→4000rpm で 20 秒間)、②乾燥 (大気中、 150°C で 2 分間)、③仮焼成 (大気中、 400°C で 5 分間) の一連工程を 4 回繰り返して膜厚を 100 nm とした。続いて、④焼成 (結晶化) (500°C 、15 分間、 1 kg/cm^2 酸素中での R T A) を行った。さらに、上部白金電極を形成し、⑤ポシ
25 トアニール (500°C 、5 分間、 1 kg/cm^2 又は 2 kg/cm^2 酸素中での R T A) を行った。

図 3 1 に示した XRD パターンより、わずか $R=0.025$ の BSO の添加で良好な結晶性を示した。

- 30 また、いずれの場合においても良好な表面モフォロジーが確認でき、このことは PZT 結晶核が膜全体で高密度に発生したらかに他ならない。

次に、ヒステリシス特性を測定したところ、BIT 同様、添加量により種々の

ヒステリシス特性が、図 3 2 のように確認できた。このことは PZT と BSO とが固溶体を形成したことを示している。

最後に、仮焼成温度を 3 0 0 °C とした場合、BSO を結晶化させずに有機成分のみを除去したアモルファス BSO として利用するためである。

- 5 ビスマス系強誘電体の場合、BSO 中の Bi_2O_3 層がそのままビスマス系層状構造強誘電体の Bi_2O_3 層の一部として活用できるが、ペロブスカイト型強誘電体の PZT の場合は、A サイトに Bi を導入する必要がある。

- 10 ある結晶系を異なった結晶系に変態させるよりも、アモルファスからある結晶系の A サイトに Bi を導入するほうが容易である。なお、アモルファスといえども構成原子間に秩序を有しており、PZT を選択的に結晶化させる働きは十分発揮することができる。また、結晶を比較してもアモルファスの方が表面積が大きく、触媒としての効果はアモルファスでも十分に有していることが示された。

実施例 4

- 15 本実施例においては、各種触媒物質と従来強誘電体の BIT、SBT 及び PZT との固溶体薄膜形成を行った。

- 20 全ての強誘電体薄膜形成用ゾルゲル溶液は 5 重量%濃度のものを用い、また全ての触媒物質形成用ゾルゲル溶液は 0.3 重量%濃度のものを用い、両者を混合し、原料溶液とした。次に Pt/Ti/SiO₂/Si 基板を用い、上記ゾルゲル溶液を用いて以下の成膜条件により、スピコート法で膜厚が 20nm の薄膜を形成した。それぞれの混合モル比は BIT が R=0.4、SBT が R=0.33、PZT が R=0.2 とした。

[薄膜形成条件]

- 25 ①スピコート (500rpm で 5 秒間→4000rpm で 20 秒間)、②乾燥 (大気中、150°C で 2 分間)、③仮焼成 (大気中、400°C で 5 分間) の一連工程を 4 回繰り返し膜厚 1 0 0 nm とした。続いて、④焼成 (結晶化) (600°C、15 分間、1 kg/cm² 酸素中での R T A) を行い、上部白金電極を形成し、その後⑤ポストアニール (500°C、5 分間、1 kg/cm² 又は 2 kg/cm² 酸素中での R T A) を行った。

- 30 この時、得られた薄膜は全て膜厚 70nm の結晶膜であり、図 3 3 ~ 図 3 5 に示した良好な強誘電特性を示した。

実施例 5

5 重量%濃度の BST ゾルゲル溶液に対し、0.1 重量%濃度の BS0 ゾルゲル溶液を R=0.2 の割合で混合し、原料溶液とした。次に Pt/Ti/SiO₂/Si 基板を用い、上記ゾルゲル溶液を用いて以下の成膜条件により、スピncコート法で膜厚が 20nm の薄膜を形成した。

5 [高誘電体薄膜形成条件]

①スピncコート (500rpm で 5 秒間→6500rpm で 20 秒間)、②乾燥 (大気中、150℃で 2 分間、③仮焼成 (大気中、400℃で 5 分間) し、続いて、④焼成 (結晶化) (600℃、15 分間、1 kg/cm² 酸素中での R T A) を行い、上部白金電極を形成し、その後⑤ポストアニール (500℃、5 分間、1 kg/cm² 酸素中での R T A) を行った。

この時、得られた膜厚 20nm の薄膜は非常に良好な結晶膜となっていることが確認でき、電気特性は図 3 6 のようであった。比誘電率は約 600 とバルク並みの価が得られた。

次に、2 重量%濃度の Bi2223 ゾルゲル溶液に対し、0.3 重量%濃度の BS0 ゾルゲル溶液を R=0.4 の割合で混合し、原料溶液とした。

自然酸化膜除去後の Si(100)基板を用い、上記ゾルゲル溶液を用いて以下の成膜条件により、スピncコート法で膜厚が 20nm の薄膜を形成した。

[超伝導薄膜形成条件]

①スピncコート (500rpm で 5 秒間→4000rpm で 20 秒間)、②乾燥 (大気中、150℃で 2 分間、③仮焼成 (大気中、400℃で 5 分間) し、続いて、④焼成 (結晶化) (700℃、1 分間、1 kg/cm² 酸素中での R T A) を行い、上部白金電極を形成し、その後⑤ポストアニール (500℃、5 分間、1 kg/cm² 酸素中での R T A) を行った。

この時、得られた膜厚 15nm の薄膜は、図 3 7 に示すように Bi2223 単一相からなる良好な結晶膜であった。

BST は次世代 DRAM の SiO₂に代わるゲート酸化膜材料として期待され、ここ 10 年以上研究が続けられてきた (Kazuhide Abe and Shuichi Komatsu, Jpn. J. Appl. Phys., 33(1994)5297-5300) が、Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ (BST) ペロブスカイト型高誘電体材料及び Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_x (Bi2223) 超伝導酸化物材料においては、固体酸触媒物質を用いることで、良好な特性を有する薄膜として使用することが可能となる。

実施例 6

図 3 8 (a) に示したように、基板として 1.8nm 厚のアモルファス Si_3N_4 被覆 Si 基板上に、BSO-BIT 薄膜をゾルゲル法により成膜した。強誘電体薄膜の膜厚は 150nm とした。

- 5 これまでと同様に、BIT ゾルゲル溶液と BSO ゾルゲル溶液との混合溶液 ($R=0.4$) を、①スピncコート (500rpm で 5 秒間→4000rpm で 20 秒間)、②乾燥 (大気中、150℃で 2 分間、③仮焼成 (大気中、400℃で 5 分間) の一連工程を 3 回繰り返す、続いて、④焼成 (結晶化) (500℃、30 分間、1 kg/cm² 酸素中での R T A) を行い、上部白金電極を形成した。

- 10 得られた BIT-BSO 結晶薄膜は、図 3 9 に示すように良好な結晶性を示し、図 4 0 に示すように良好なダイオード特性が得られた。

- 次に、基板として自然酸化膜を除去した単結晶 Si (100) 基板を用い、その上に SBT ゾルゲル溶液と BSO ゾルゲル溶液との混合溶液 ($R=0.33$) を①スピncコート (500rpm で 5 秒間→4000rpm で 20 秒間)、②乾燥 (大気中、150℃で 2 分間、③仮焼成 (大気中、400℃で 5 分間) の一連工程を 3 回繰り返す、続いて、④焼成 (結晶化) (600℃、30 分間、1 kg/cm² 酸素中での R T A) を行った。
- 15

このとき、図 4 1 に示すように、良好な結晶性を示した。

- そこで、図 3 8 (b) に示すような Al/BSO-SBT/Si トランジスタを作成したところ、図 4 2、図 4 3 に示すように良好なトランジスタ特性が得られた。
- 20

- なお、本発明の酸化物材料は、光変調器；超音波センサ；赤外線リニアセンサ；DRAM や MMIC 用キャパシタ、強誘電体デバイス又は半導体装置の構成の一部として、集積回路に用いることができる。例えば、強誘電体素子を不揮発性メモリの容量部として、また、強誘電体素子を FET のゲート部に適用し、ゲート絶縁膜、ソース/ドレイン領域等を組み合わせて形成することにより、MFMI S-FET、MFS-FET 等として使用することもできる。
- 25

- 本発明の酸化物材料を、薄膜作製技術を用いて基板又は素子に利用する場合、通常、基板上に、導電膜を介して又は介さずに、酸化物材料の薄膜が形成される。ここで使用することができる基板は、シリコン、ゲルマニウム等の元素半導体、GaAs、ZnSe 等の化合物半導体等の半導体基板、Pt 等の金属基板、サファイア基板、MgO 基板、SrTiO₃、BaTiO₃、ガラス基板等の絶縁性基板等が挙げ
- 30

られる。なかでもシリコン基板が好ましく、さらに、シリコン単結晶基板が好ましい。

5 基板上に、形成されていてもよい導電膜は、通常、電極や配線として用いられる導電性の材料であれば特に限定されるものではなく、Pt、Ir、Au、Al、Ru等の金属又は合金、 IrO_2 、 RuO_2 等の酸化物導電体、TiN、TaN等の窒化物導電体等の単層膜又は積層膜が挙げられる。導電膜の膜厚は、例えば100～200nm程度が挙げられる。

10 導電膜と基板との間には、絶縁層及び接着層等の中間層を形成してもよい。絶縁層は例えば、 SiO_2 、 Si_3N_4 等により形成することができる。また、接着層としては、基板と導電膜又は絶縁層と導電膜との接着強度を確保することができるものであれば、その材料は特に限定されるものではなく、例えば、タンタル、チタン等の高融点金属が挙げられる。これらの中間層は、熱酸化法、CVD法、スパッタ法、真空蒸着法、MOCVD法等、種々の方法で形成することができる。

15 なお、本発明の酸化物材料は、ゾルゲル法により形成することが好ましいが、MOCVD法、レーザーアブレイジョン法、スパッタ法等の種々方法で形成することができる。

産業上の利用可能性

20 本発明によれば、固体酸触媒物質と触媒活性物質としてのペロブスカイト又は層状ペロブスカイト構造酸化物材料との固溶体からなるため、ペロブスカイト又は層状ペロブスカイト構造酸化物材料に、最も強い共有結合性を導入することができ、活性水素(H^+)や印加電界(e^-)等のイオンが作用するプロセスにおける反応性を防止することができる。これにより、ペロブスカイト又は層状ペロブスカイト構造酸化物材料の水素劣化を防止できるとともに、ペ
25 ロブスカイト又は層状ペロブスカイト構造酸化物材料中の組成分布のばらつきを防止することができ、メモリ素子への応用が可能となる。

また、固体触媒物質の作用に起因して、ペロブスカイト又は層状ペロブスカイト構造酸化物材料を低温で有効に結晶化させることができる。しかも、固溶体の形成により、結晶粒同士の格子の不一致を軽減することができ、緻密で、
30 平滑な界面及び表面モフォロジーを得ることができ、ペロブスカイト又は層状ペロブスカイト構造酸化物材料の特性を変えることなく、それを最大限に引き

出すことができる。つまり、ペロブスカイト又は層状ペロブスカイト構造酸化物材料膜を素子に利用した場合に、素子のリーク特性を改善し、良好なヒステリシスを得ることができる。さらに、良好な結晶性、平滑な膜表面、異相を含まない良好な界面等に起因して、良好な疲労特性を得ることができる。

- 5 特に、ペロブスカイト又は層状ペロブスカイト構造酸化物材料における結晶格子中又は酸素八面体中の陽イオンの位置に Si^{4+} 、 Ge^{4+} 、 Sn^{4+} を含む場合には、上記の効果は顕著となる。

- さらに、本発明によれば、触媒形成用ゲル溶液とペロブスカイト又は層状ペロブスカイト構造酸化物形成用ゲル溶液とを混合して用いることにより、上記
- 10 のような低温結晶化、平滑な界面及び膜表面等を有するペロブスカイト又は層状ペロブスカイト構造酸化物材料を簡便かつ効率的に製造することが可能となる。

請求の範囲

1. ペロブスカイト又は層状ペロブスカイト構造酸化物に、Si、Ge 及び Sn からなる群から選択される 1 種以上の元素が含有されてなる触媒物質が固溶してなることを特徴とする酸化物材料。
2. ペロブスカイト又は層状ペロブスカイト構造酸化物を構成する結晶格子中の陽イオン位置に Si^{4+} 、 Ge^{4+} 又は Sn^{4+} を含む請求項 1 に記載の材料。
3. ペロブスカイト又は層状ペロブスカイト構造酸化物材料を構成する酸素八面体の中心に Si^{4+} 、 Ge^{4+} 又は Sn^{4+} を含む請求項 2 に記載の材料。
4. ペロブスカイト又は層状ペロブスカイト構造酸化物が、 ABO_3 、 $(\text{Bi}_2\text{O}_7)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ (式中、A は Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Pb^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Y^{3+} 、 Mn^{3+} 及び La^{3+} からなる群から選択される 1 種又は 2 種以上のイオン、B は Ru^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Cu^{2+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 V^{5+} 、 W^{6+} 及び Mo^{6+} からなる群から選択される 1 種又は 2 種以上のイオン、m は 1 以上の自然数である。)、 $\text{LnBa}_7\text{Cu}_3\text{O}_7$ 、 $\text{Z}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{2-1}\text{Cu}_4\text{O}_{12-1}$ 又は $\text{ZBa}_2\text{Ca}_{2-1}\text{Cu}_4\text{O}_{12-1}$ (式中、Ln は Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 及び Lu からなる群から選択される 1 種又は 2 種以上のイオン、Z は Bi、Tl 及び Hg からなる群から選択される 1 種又は 2 種以上のイオン、n は 1 ~ 5 の自然数である。) であり、
触媒物質が、CaO、BaO、PbO、ZnO、SrO、MgO、FeO、 Fe_2O_3 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 Y_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Sb_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Bi_2O_3 、 Ga_2O_3 、 CuO 、 MnO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 MoO_3 、 WO_3 、 V_2O_5 及びランタノイド酸化物からなる群から選択される 1 種以上の酸化物と SiO_2 、 GeO_2 及び SnO_2 からなる群から選択される 1 種以上の IV 族元素の酸化物とからなる複合酸化物材料である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の材料。
5. 複合酸化物材料が、 X_2SiO_3 、 $\text{X}_4\text{Si}_3\text{O}_{11}$ 、 X_2GeO_3 、 $\text{X}_4\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ 、 X_2SnO_3 及び $\text{X}_4\text{Sn}_3\text{O}_{11}$ (式中、X は Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 B^{3+} 、 Al^{3+} 、 In^{3+} 、 Y^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Sb^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Bi^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Ti^{4+} 、 Mo^{6+} 、 W^{6+} 、 V^{5+} 、 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Pm^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 、

Tm³⁺、Yb³⁺、Lu³⁺) で表される材料である請求項 4 に記載の材料。

6. ペロブスカイト又は層状ペロブスカイト構造酸化物と Si、Ge 及び Sn からなる群から選択される 1 種以上の IV 族元素が含有されてなる触媒物質とが、
 5 1 : 0.01 ~ 0.8 のモル比で固溶してなる請求項 1 に記載の材料。

7. ペロブスカイト又は層状ペロブスカイト構造酸化物であって、該ペロブスカイト又は層状ペロブスカイト構造酸化物を構成する結晶格子中の陽イオン位置に Si⁴⁺、Ge⁴⁺又は Sn⁴⁺を含む酸化物材料。

10

8. ペロブスカイト又は層状ペロブスカイト構造酸化物であって、該ペロブスカイト又は層状ペロブスカイト構造酸化物を構成する酸素八面体の中心に Si⁴⁺、Ge⁴⁺又は Sn⁴⁺を含む請求項 6 に記載の材料。

- 15 9. Li、Na、K、Pb、Ca、Sr、Ba、Bi、La、Ru、Fe、Ti、Zr、Cu、Nb、Ta、V、W 及び Mo からなる群から選択される 2 種以上の金属アルコキシド又は有機酸金属塩を混合してなるペロブスカイト又は層状ペロブスカイト構造酸化物形成用ゲル溶液と、

20 Ca、Ba、Pb、Zn、Sr、Mg、Fe、Fe、B、Al、In、Y、Sc、Sb、Cr、Bi、Ga、Cu、Mn、Zr、Ti、Mo、W、V、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 及び Lu からなる群から選択される 1 種以上の金属と Si、Ge 及び Sn からなる群から選択される 1 種以上の IV 族金属との金属アルコキシド又は有機酸金属塩を混合してなる触媒物質形成用ゲル溶液とを、無水状態で混合し、該混合物を基板上に塗布し、焼成することからなる酸化物材料の製造方法。

25

10. ABO_3 、 $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ (式中、A は Li⁺、Na⁺、K⁺、Pb²⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺、Bi³⁺、Y³⁺、Mn³⁺及び La³⁺からなる群から選択される 1 種又は 2 種以上のイオン、B は Ru³⁺、Fe³⁺、Ti⁴⁺、Zr⁴⁺、Cu⁴⁺、Nb⁵⁺、Ta⁵⁺、V⁵⁺、W⁶⁺及び Mo⁶⁺からなる群から選択される 1 種又は 2 種以上のイオン、m は 1 以上の自然数である。)、
 30 $LnBa_2Cu_3O_7$ 、 $Z_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ 又は $ZBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$ (式中、Ln は Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 及び Lu からなる群から選択さ

れる1種又は2種以上のイオン、ZはBi、Tl及びHgからなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、nは1～5の自然数である。)で表されるペロブスカイト又は層状ペロブスカイト構造酸化物材料を形成するための縮重合反応物と、

- 5 CaO、BaO、PbO、ZnO、SrO、MgO、FeO、Fe₂O₃、B₂O₃、Al₂O₃、In₂O₃、Y₂O₃、Sc₂O₃、Sb₂O₃、Cr₂O₃、Bi₂O₃、Ga₂O₃、CuO₂、MnO₂、ZrO₂、TiO₂、MoO₃、WO₃、V₂O₅及びランタノイド酸化物からなる群から選択される1種以上の酸化物とSiO₂、GeO₂及びSnO₂からなる群から選択される1種以上のIV族金属酸化物からなる複合酸化物材料を形成するための縮重合反応物との無水混合物からなる酸化物形成用混合溶液。
- 10

- 1 1. 複合酸化物が、X₂SiO₅、X₄Si₃O₁₂、X₂GeO₅、X₄Ge₃O₁₂、X₂SnO₅及びX₄Sn₃O₁₂ (式中、XはCa²⁺、Ba²⁺、Pb²⁺、Zn²⁺、Sr²⁺、Mg²⁺、Fe²⁺、Fe³⁺、B³⁺、Al³⁺、In³⁺、Y³⁺、Sc³⁺、Sb³⁺、Cr³⁺、Bi³⁺、Ga³⁺、Cu⁴⁺、Mn⁴⁺、Zr⁴⁺、Ti⁴⁺、Mo⁶⁺、W⁶⁺、V⁵⁺、La³⁺、Ce³⁺、Pr³⁺、Nd³⁺、Pm³⁺、Sm³⁺、Eu³⁺、Gd³⁺、Tb³⁺、Dy³⁺、Ho³⁺、Er³⁺、Tm³⁺、Yb³⁺、Lu³⁺)で表される酸化物である請求項10に記載の溶液。
- 15

- 1 2. 基板上に導電性材料膜が形成され、該導電性材料膜上に、請求項1～8のいずれか1つに記載の酸化物材料膜が形成されてなる酸化物材料膜被覆基板。
- 20

1 3. 基板上に、下部電極、請求項1～8のいずれか1つに記載の酸化物材料膜及び上部電極がこの順に形成されて構成される素子。

- 25 1 4. 半導体基板上に、請求項1～8のいずれか1つに記載の酸化物材料膜及び導電性材料膜が形成され、該導電性材料膜の両側であって前記半導体基板表面に一对の不純物拡散層が形成されて構成される半導体素子。

図 1

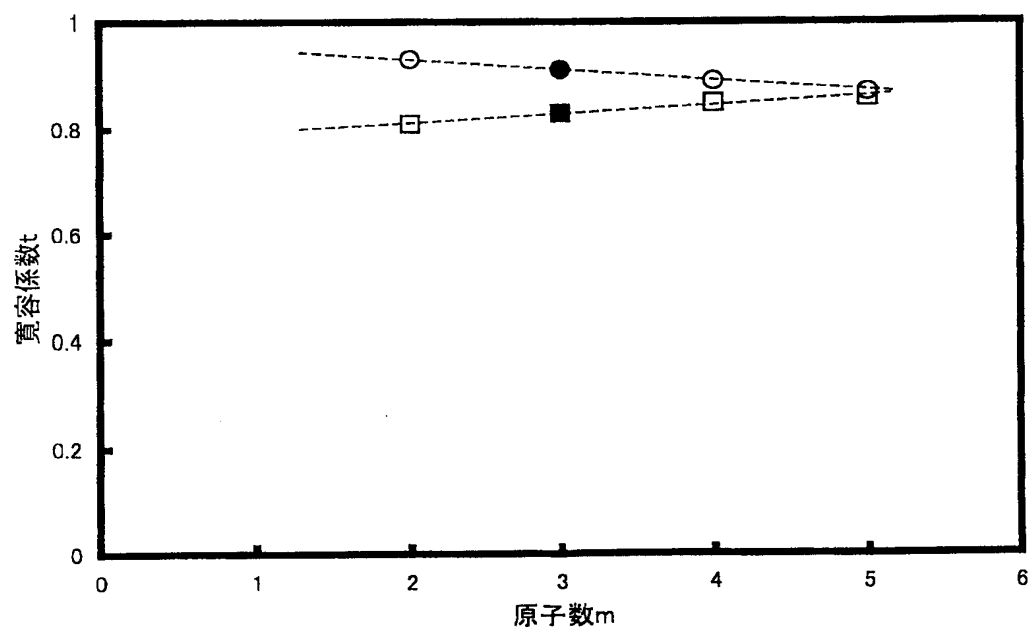


図 2

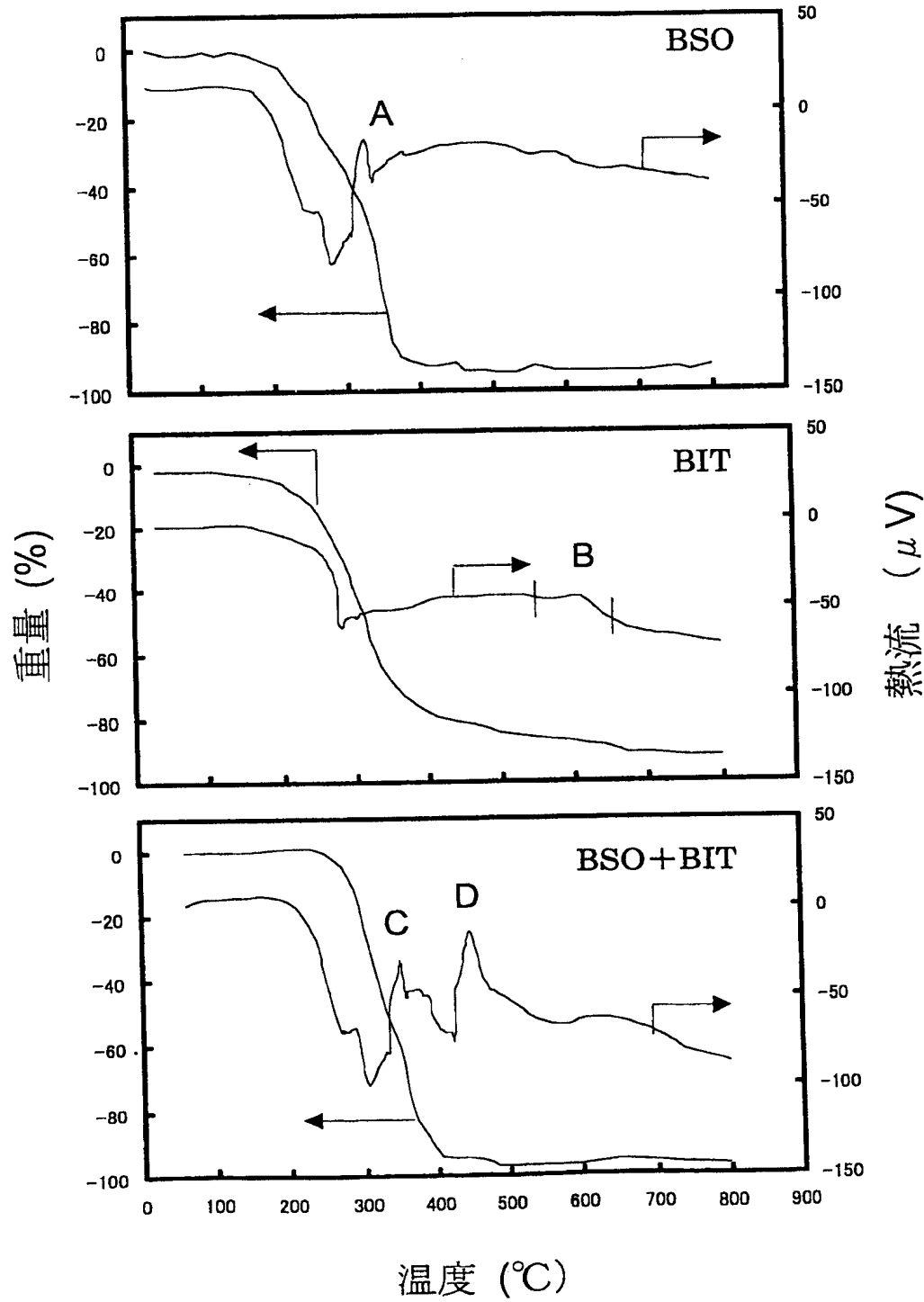
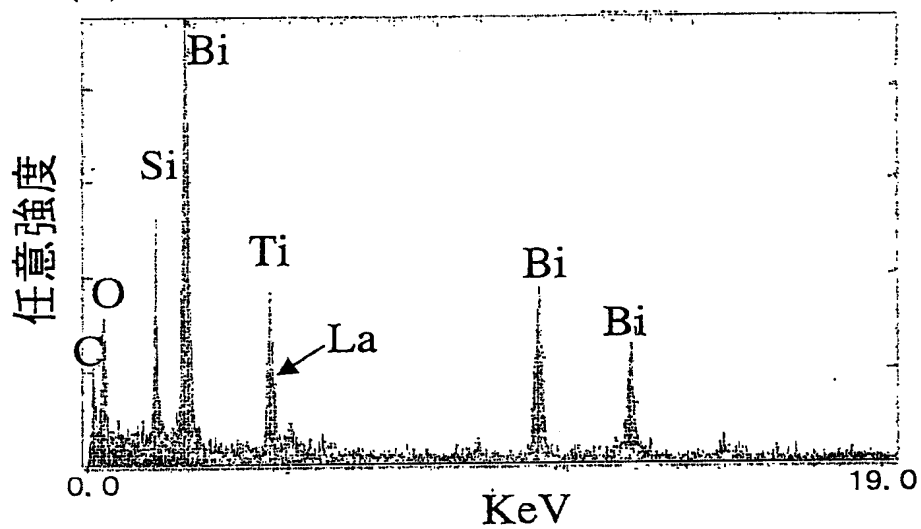


図3

(a) BIT-BSO



(b) BIT

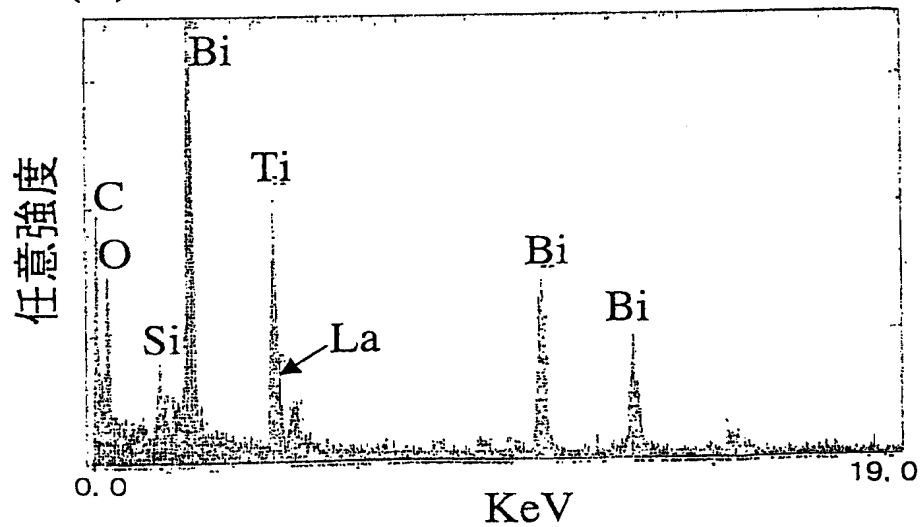
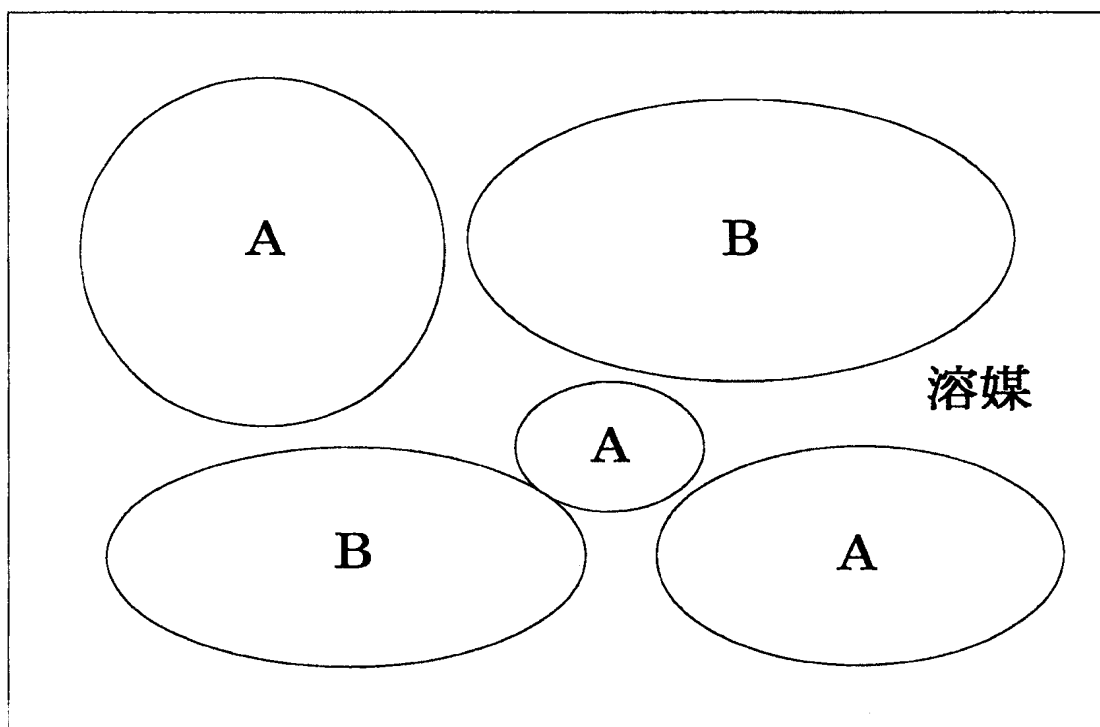


図 4



A: $-\text{O}-\text{M1}-\text{O}-\text{M1}-\text{O}-$ (M1 は触媒物質構成陽イオン)

B: $-\text{O}-\text{M2}-\text{O}-\text{M2}-\text{O}-$ (M2 は触媒活性物質構成陽イオン)

図 5

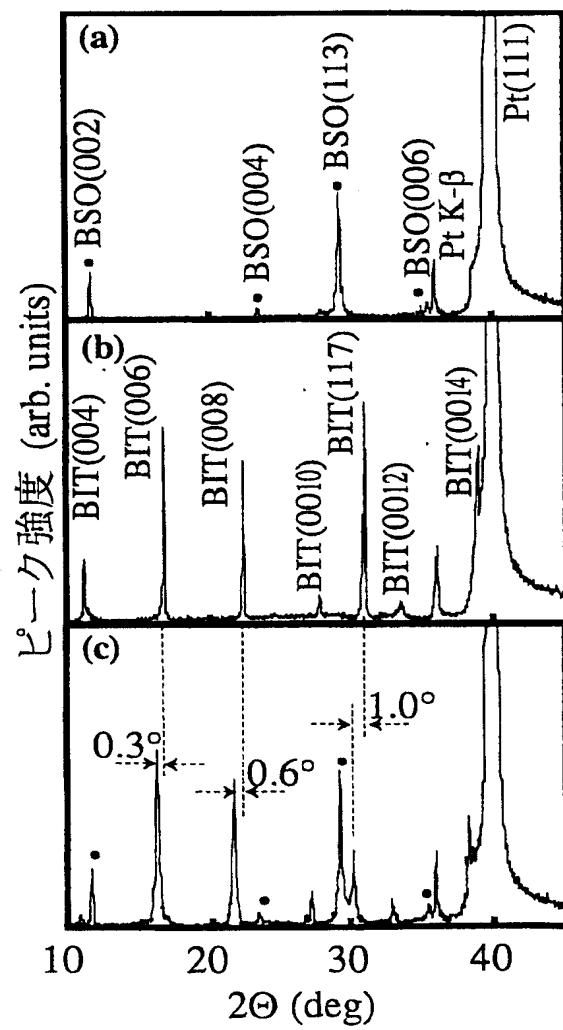
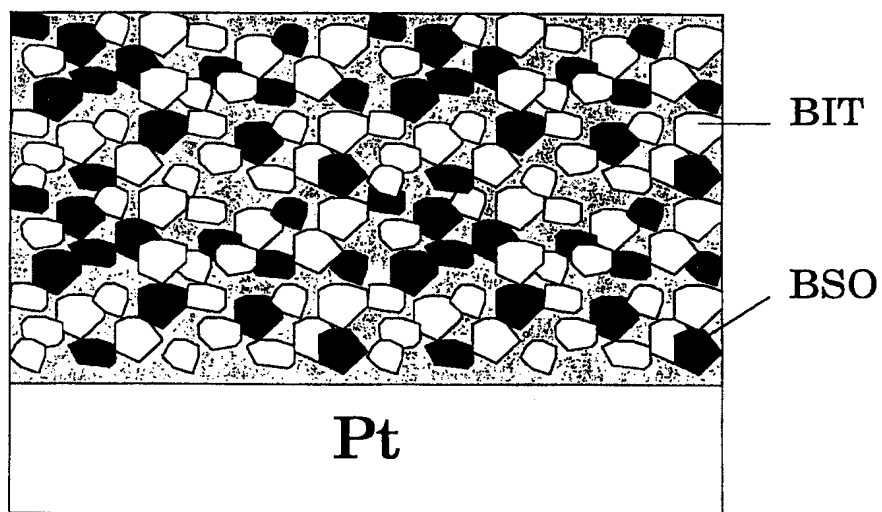


図 6

(a)



(b)

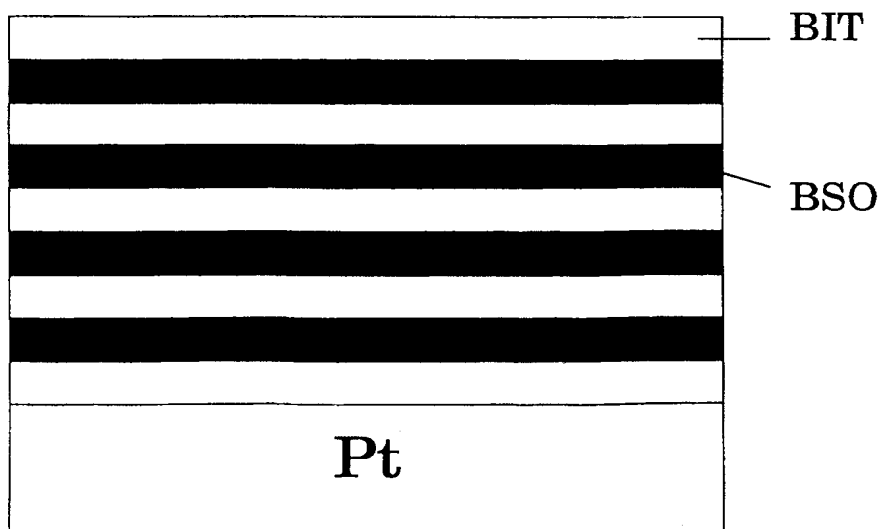


図 7

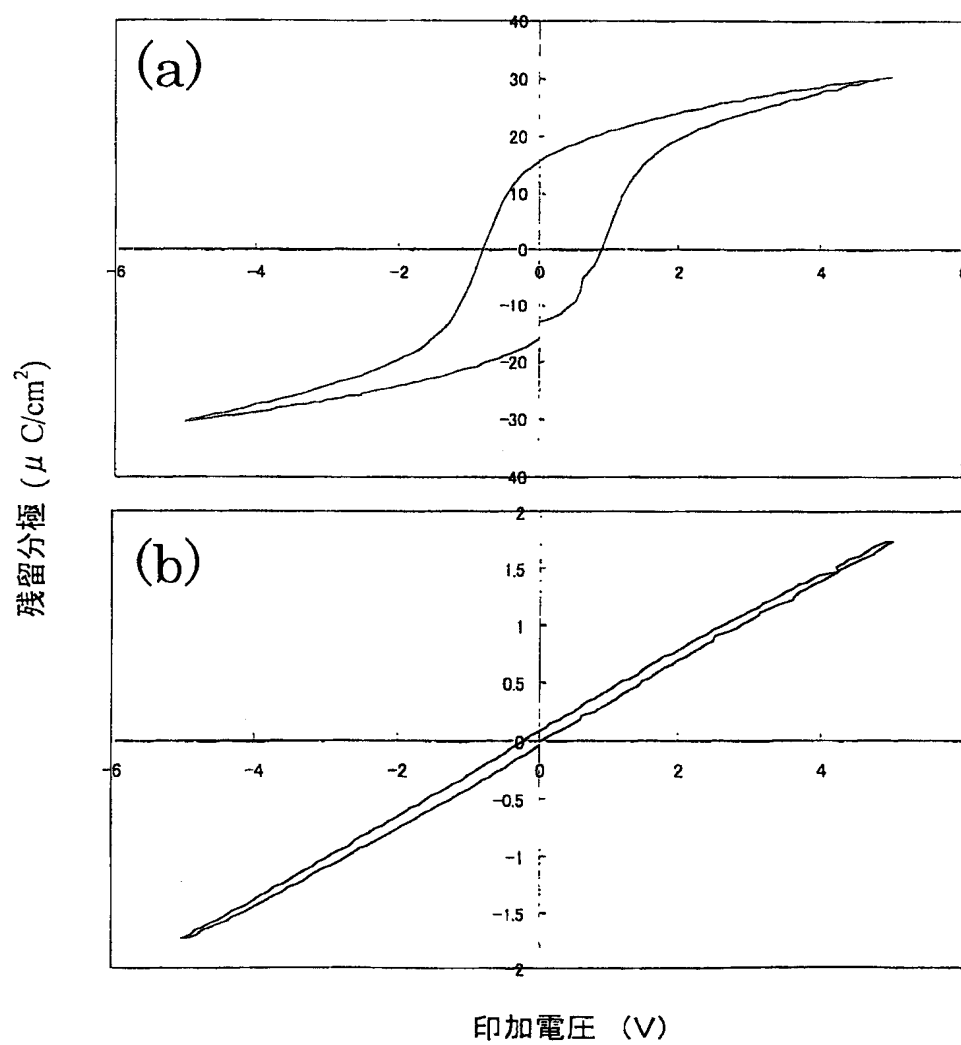


図 8

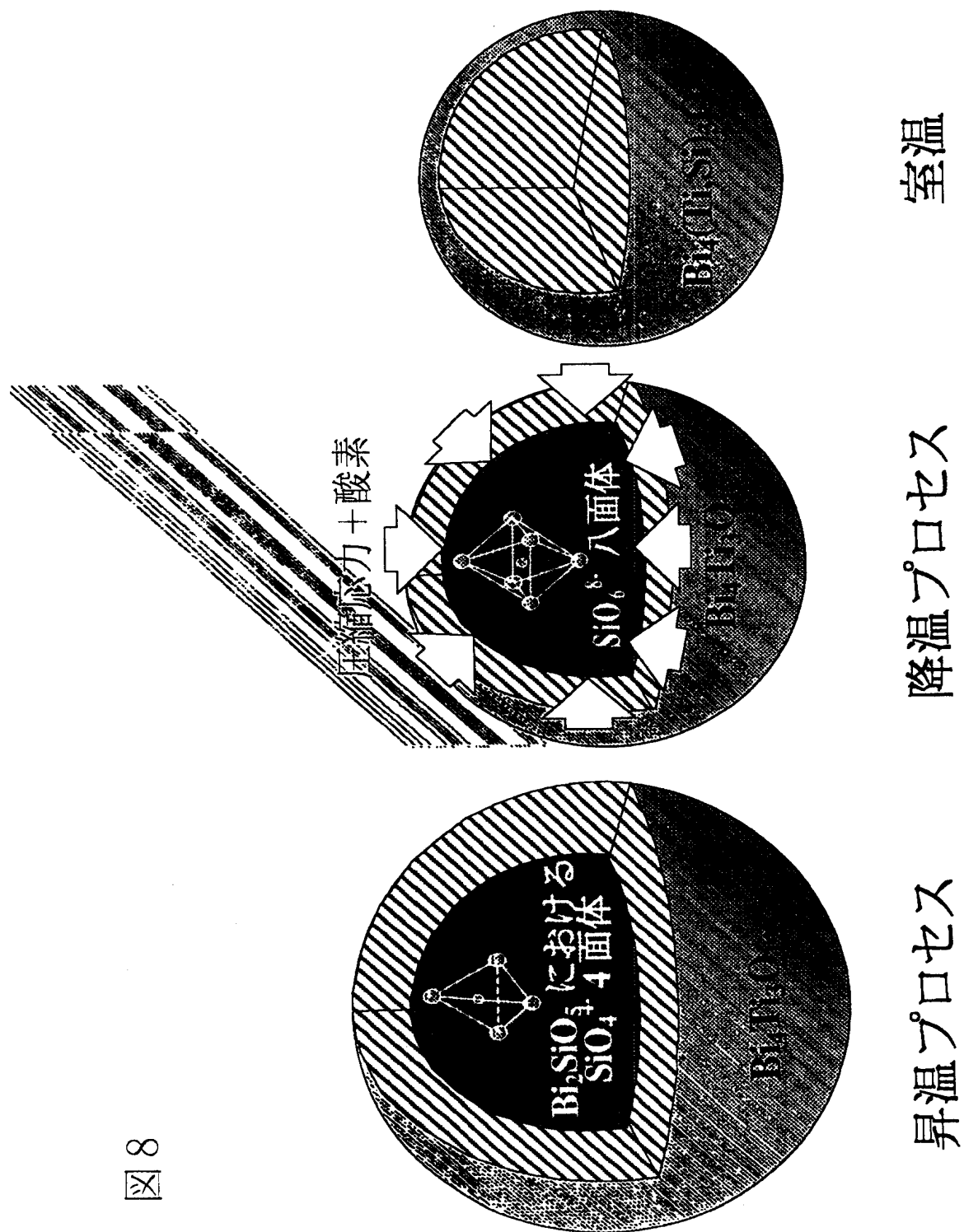


図 9

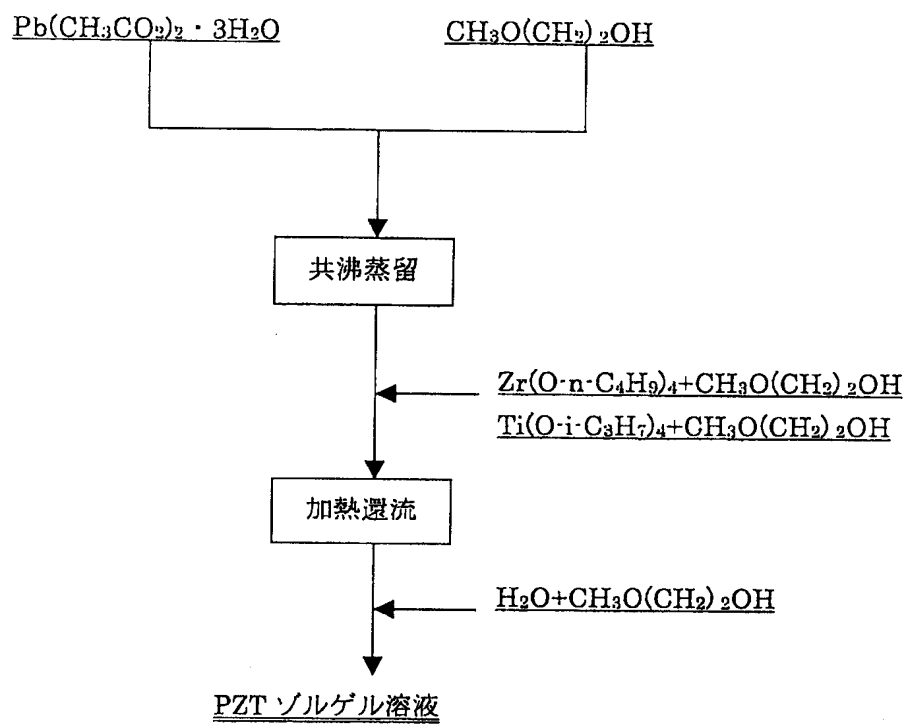


図 10

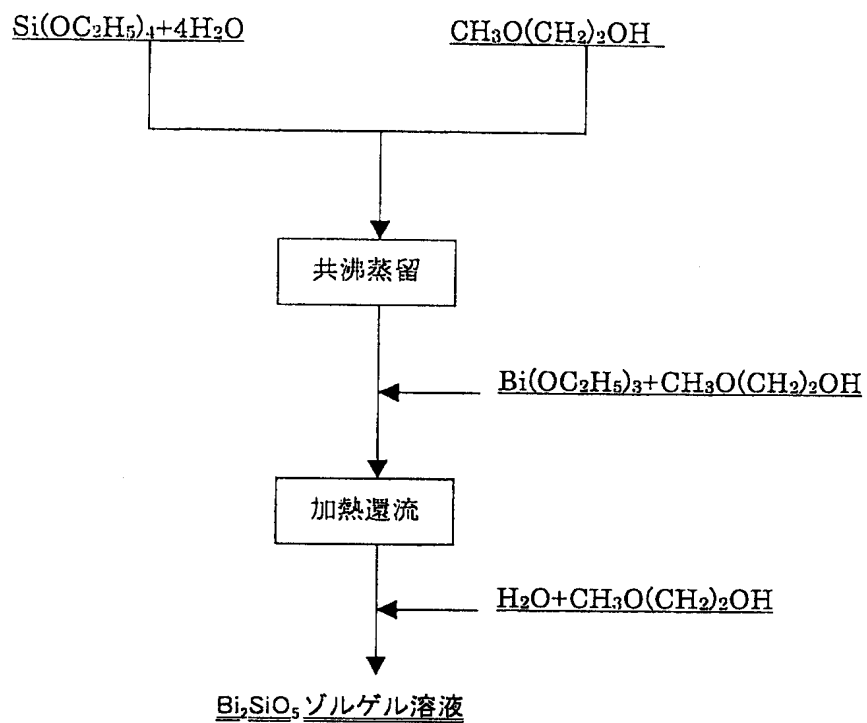


図 1 1

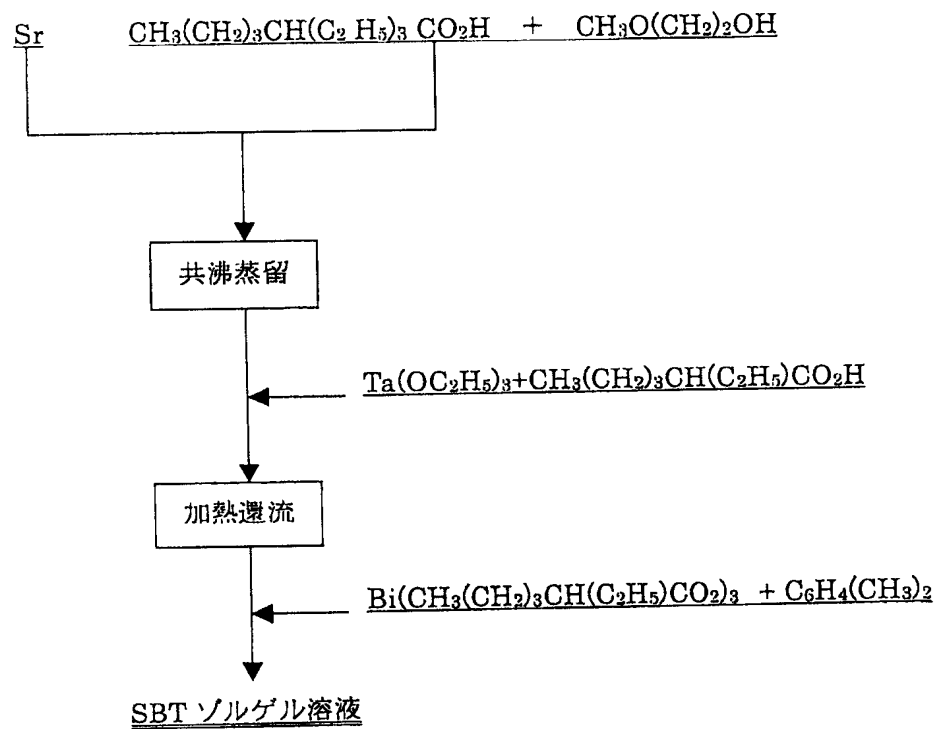


図 13

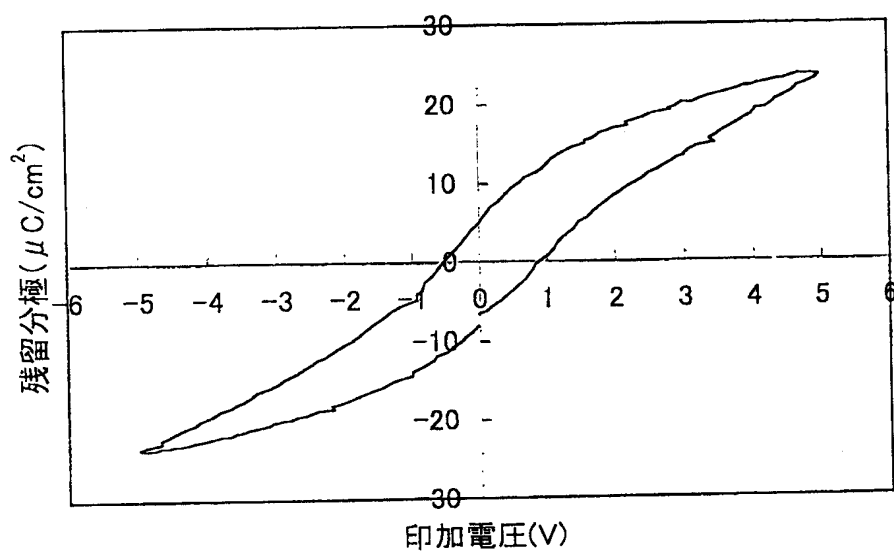


図 1 4

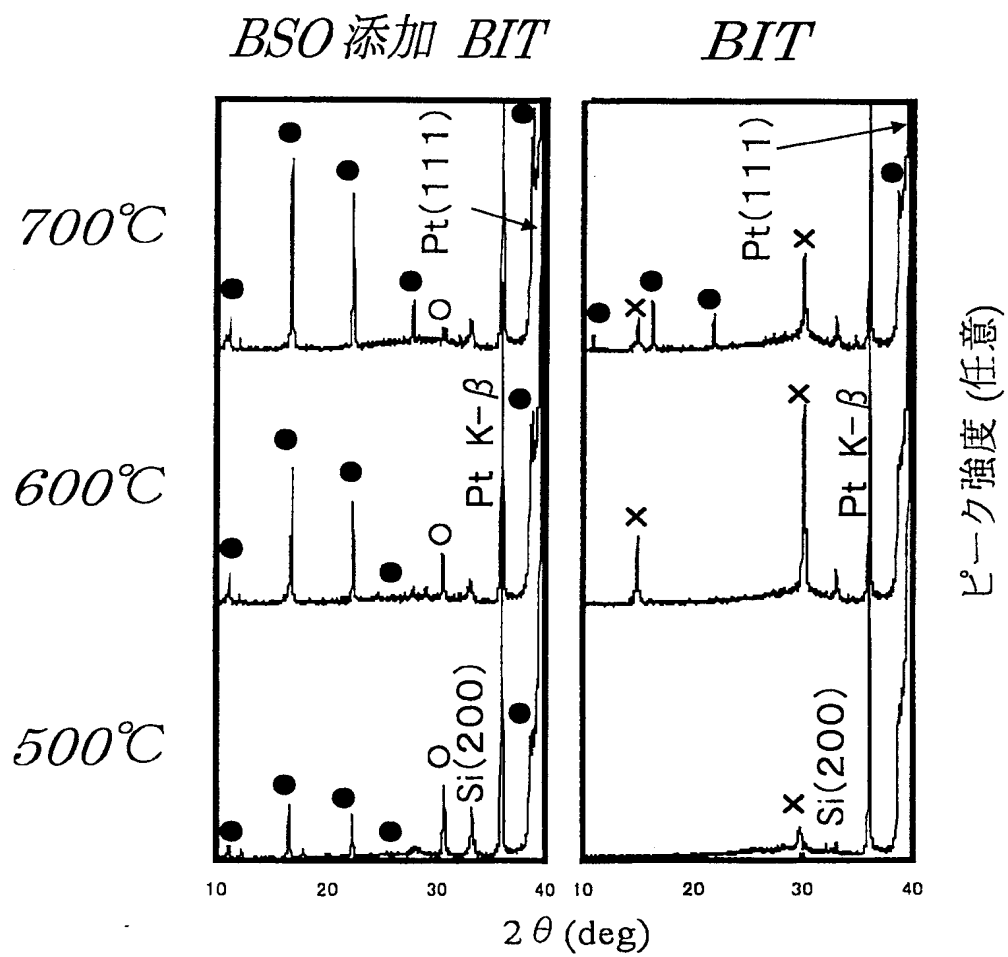
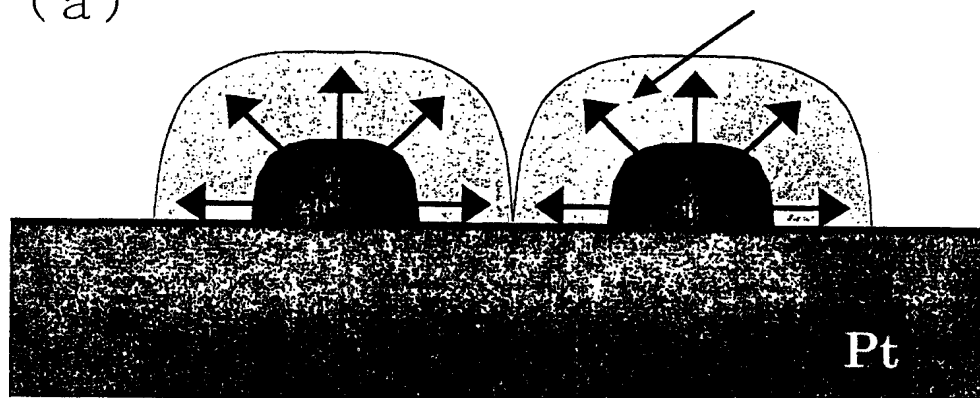


図 1 5

(a)

BIT 結晶初期核



(b)

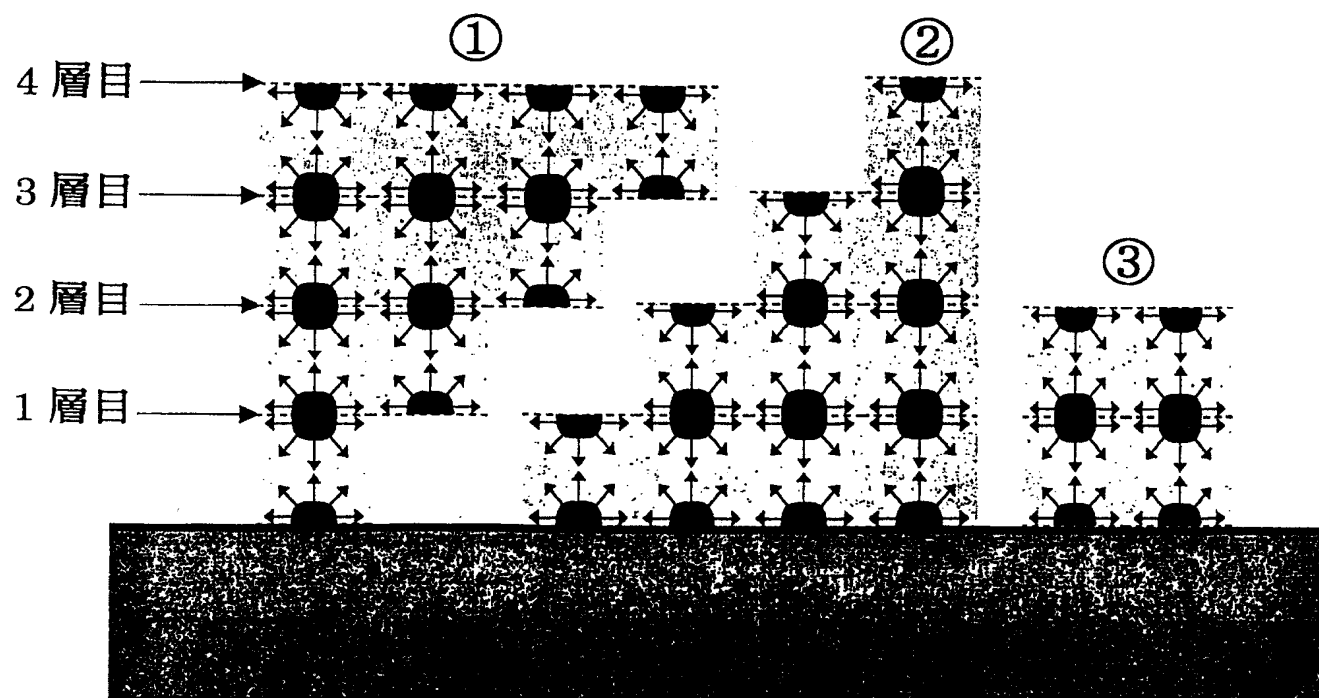


図 1 6

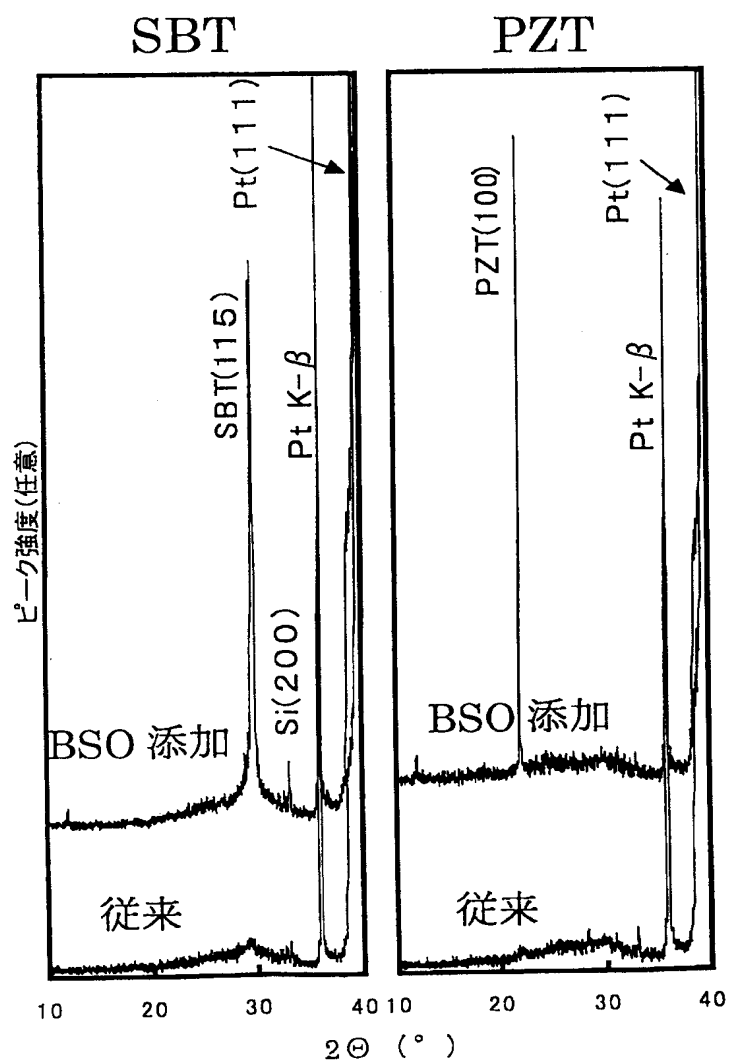


図 17

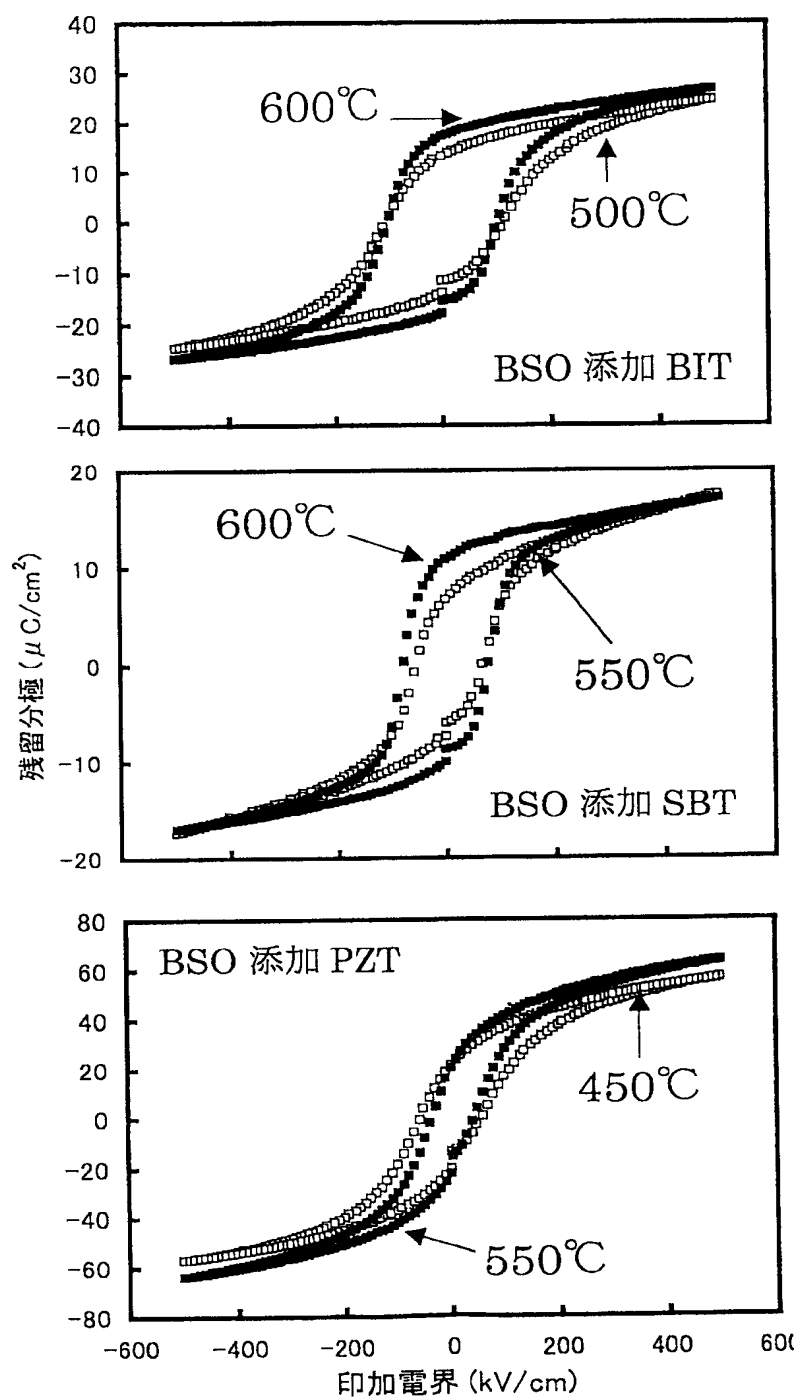


図 18

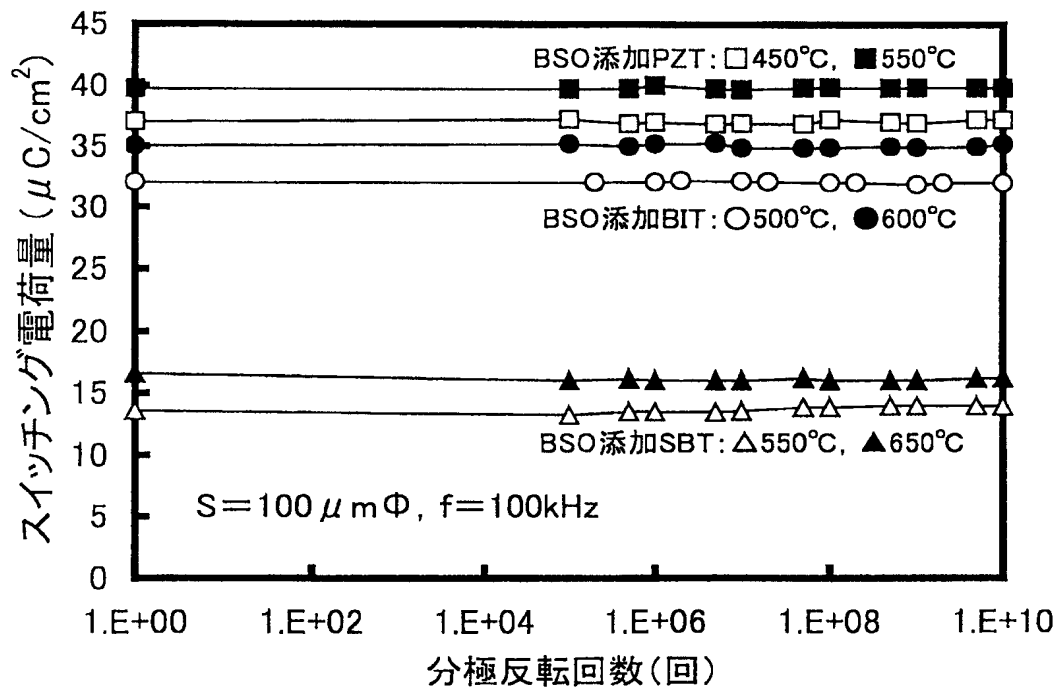


図 19

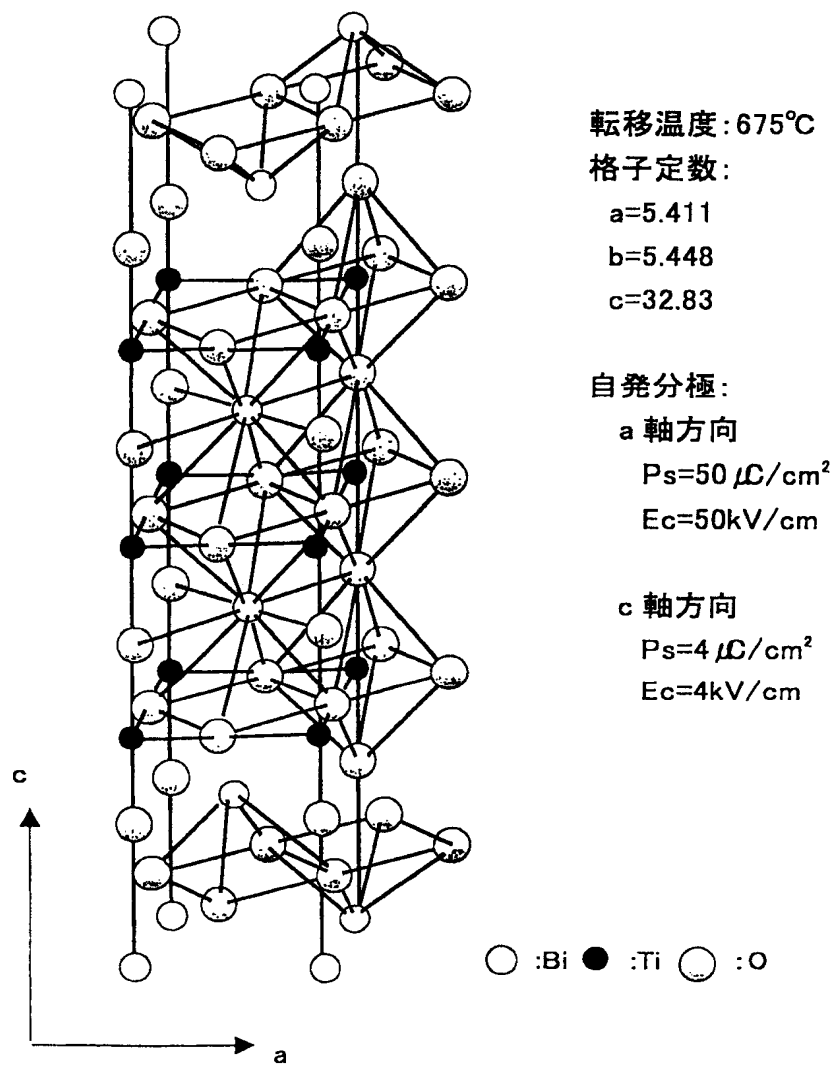
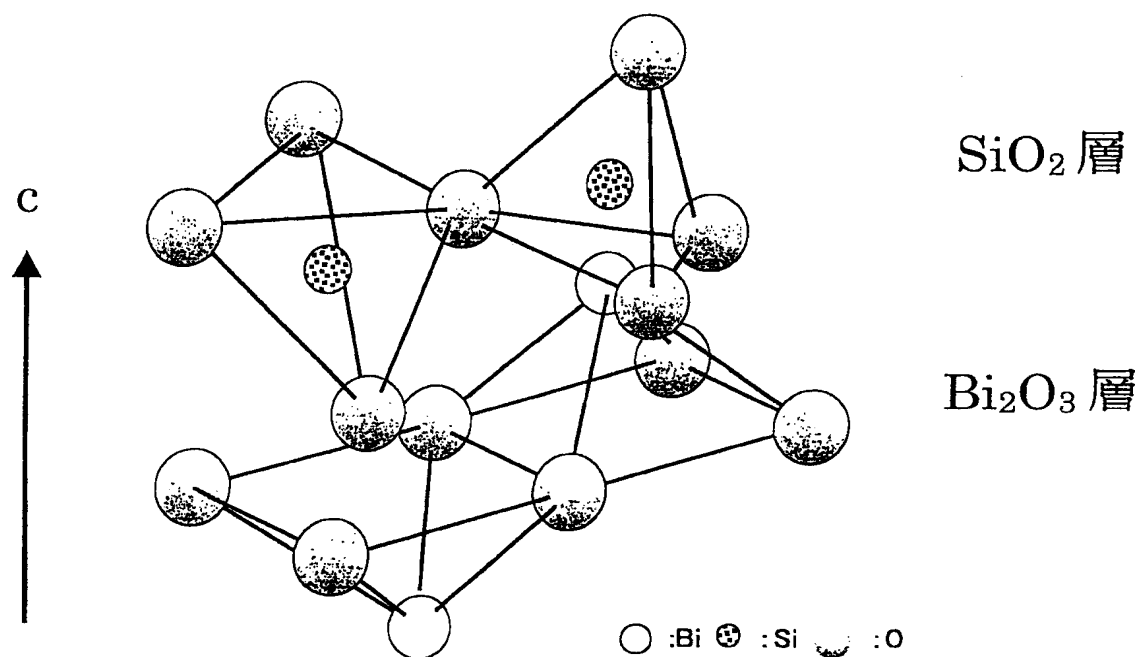
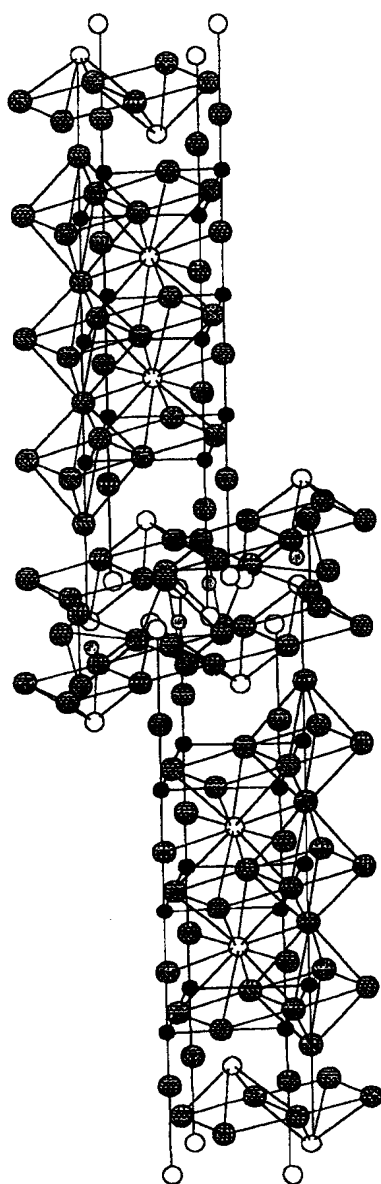


図 20



格子定数 : $a=5.4680$, $b=5.3148$, $c=15.195$

図 2 1



BIT

BSO

BIT

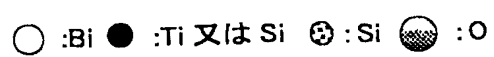


図 2 2

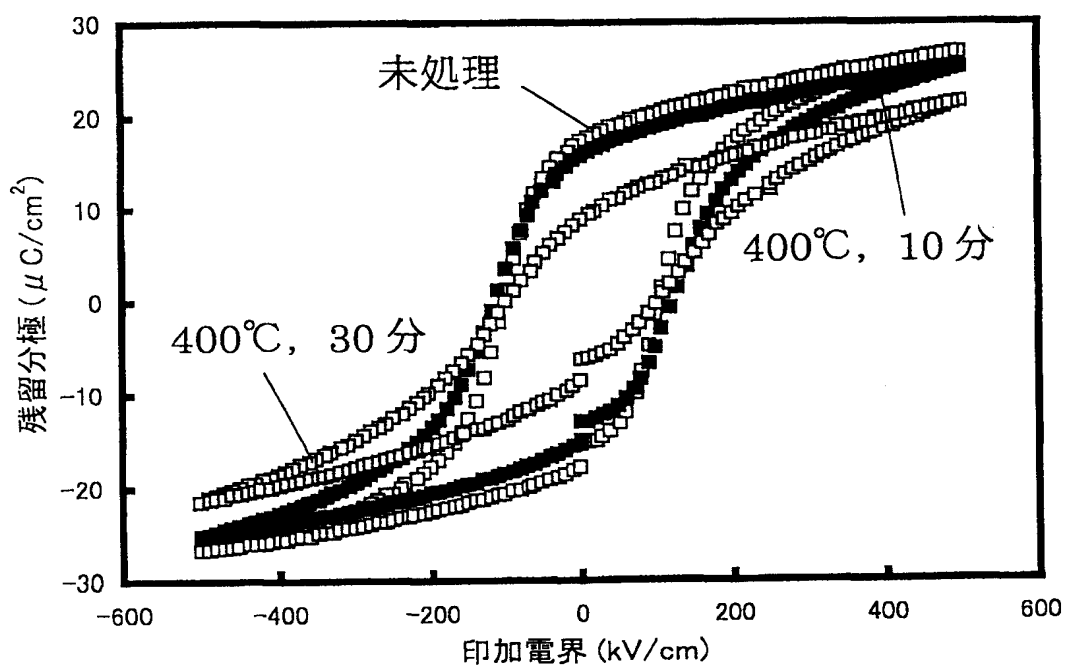


図 23

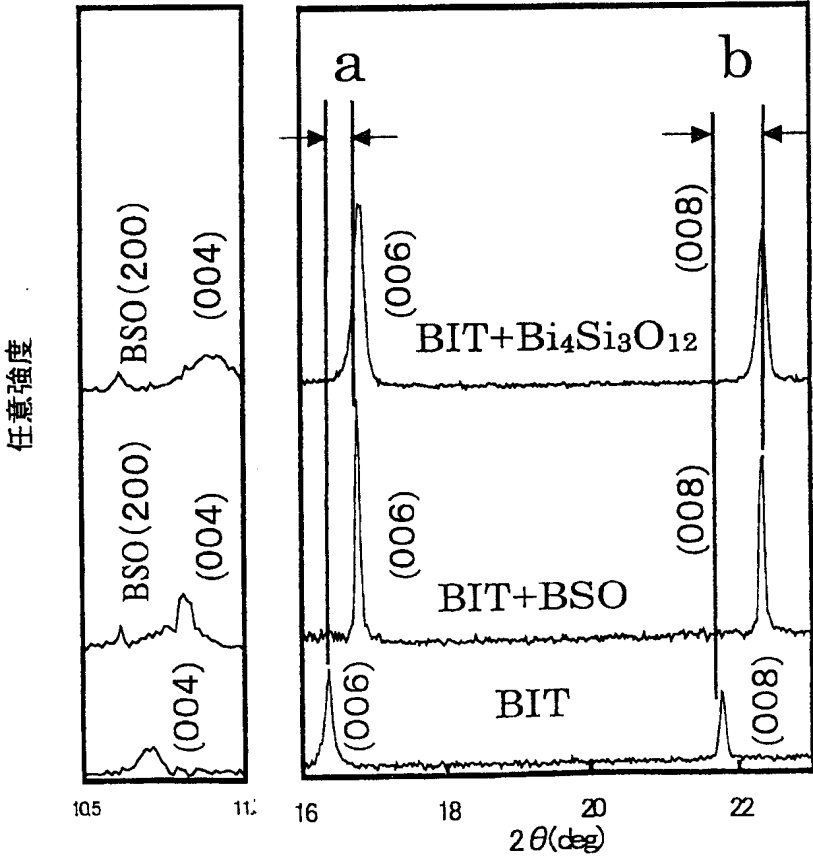


図 24

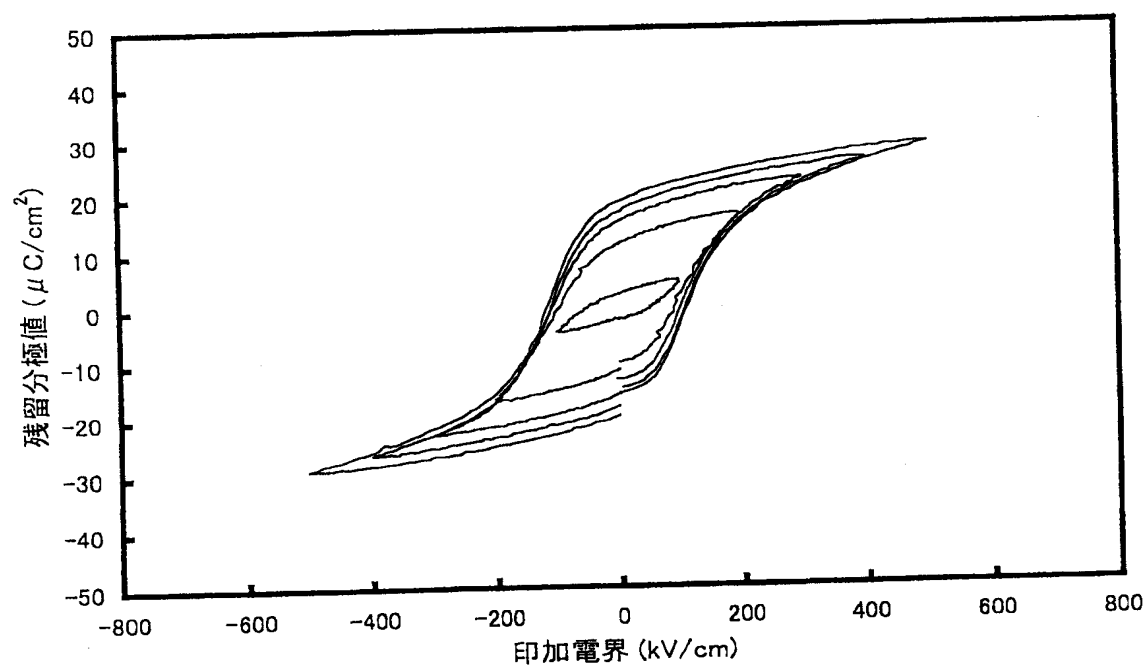


図 25

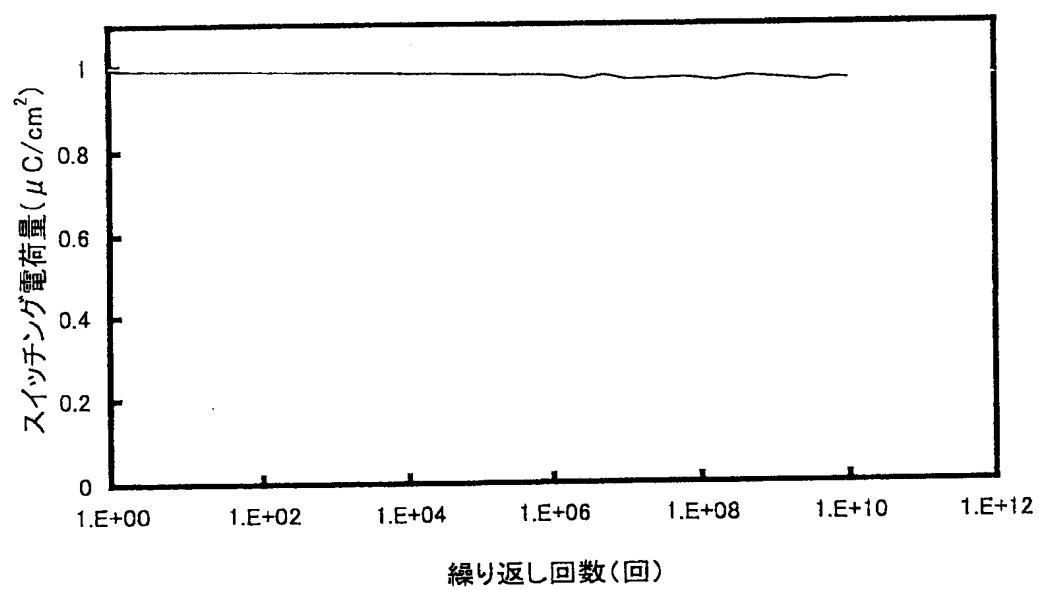


図 2 6

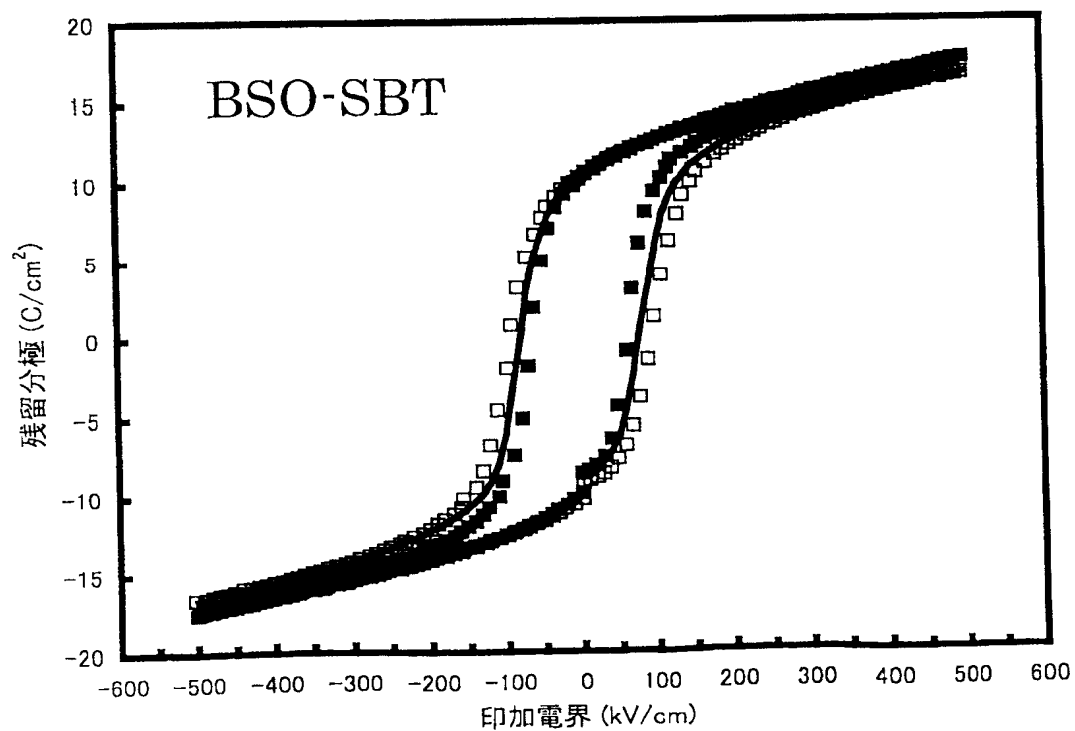
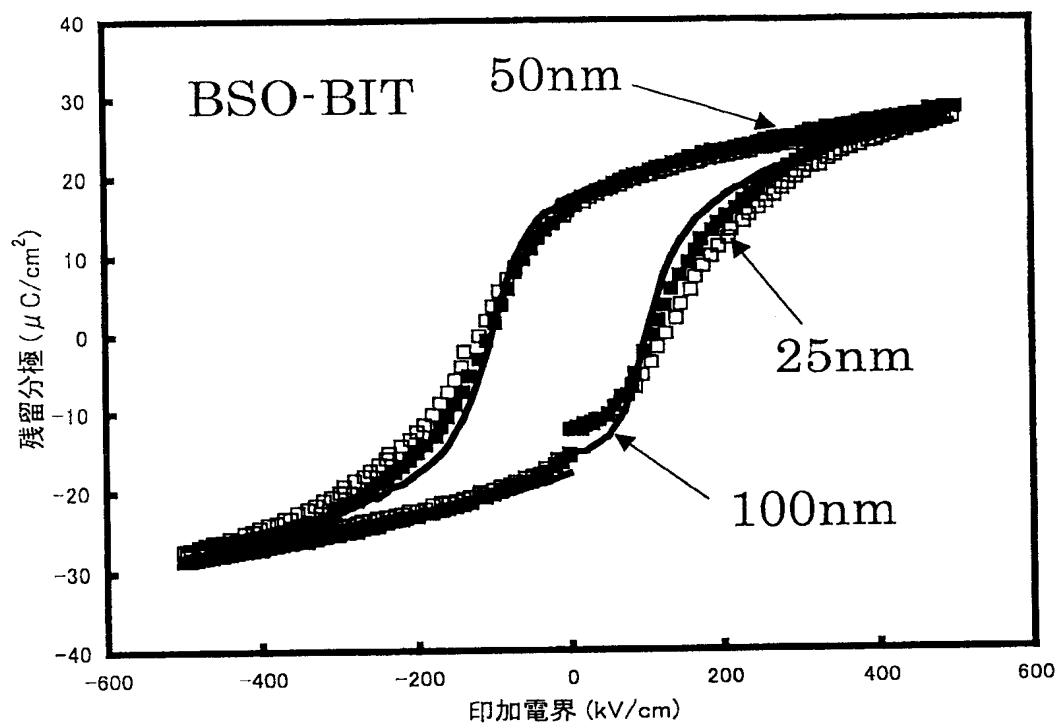


図 27

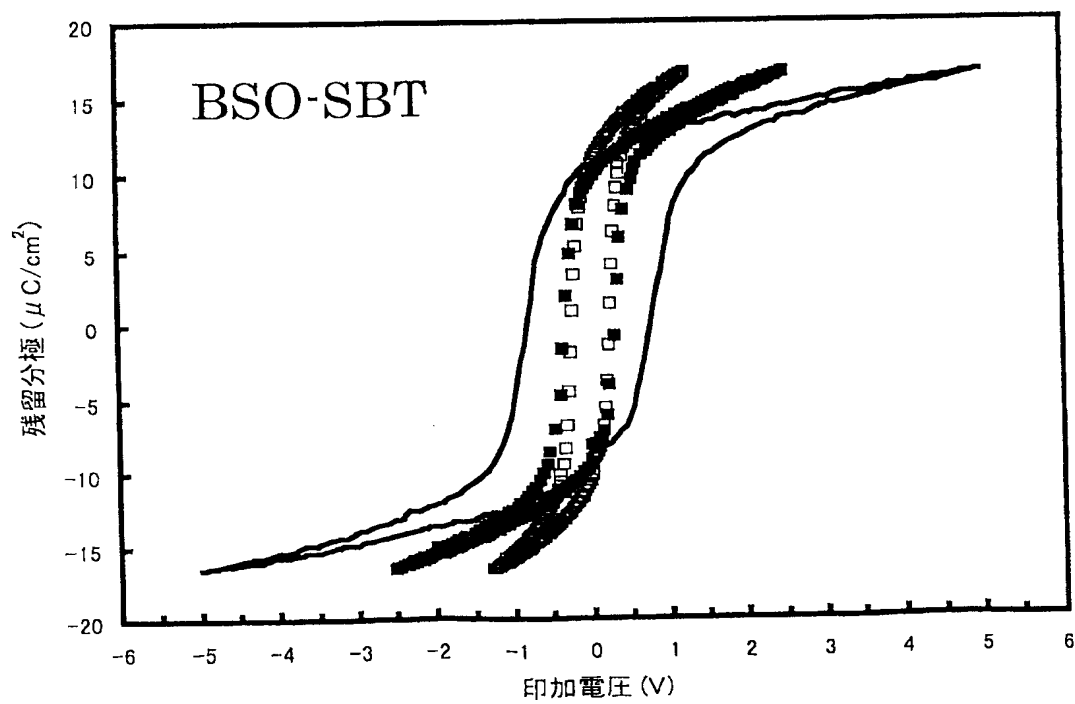
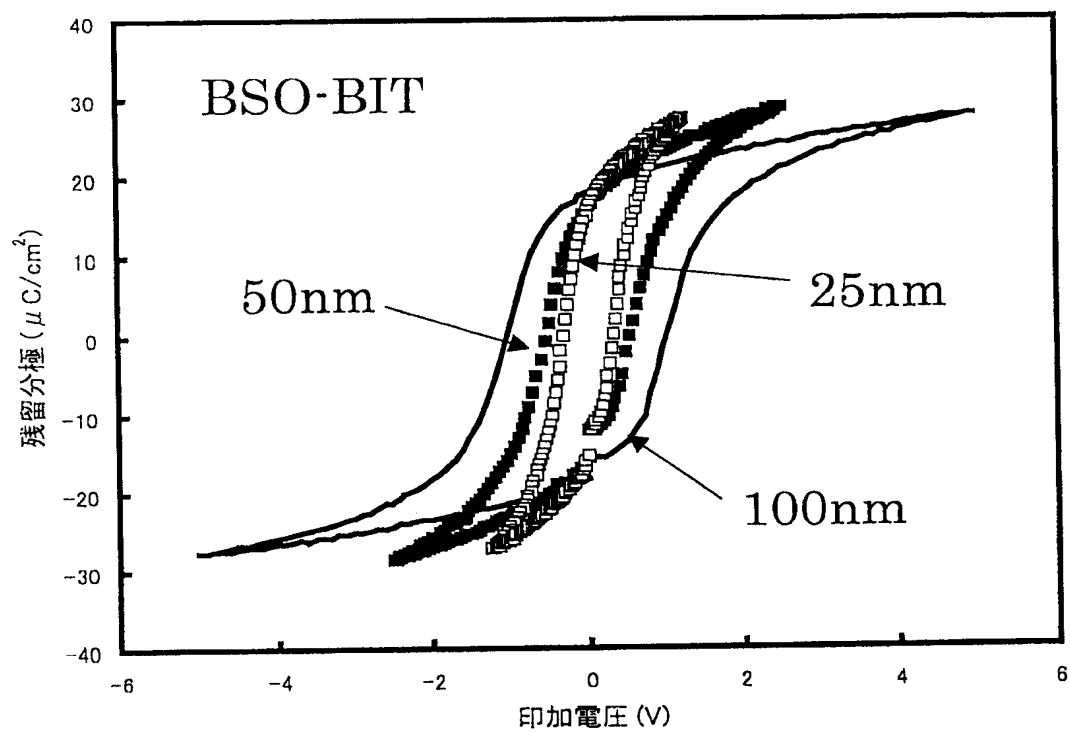


図 28

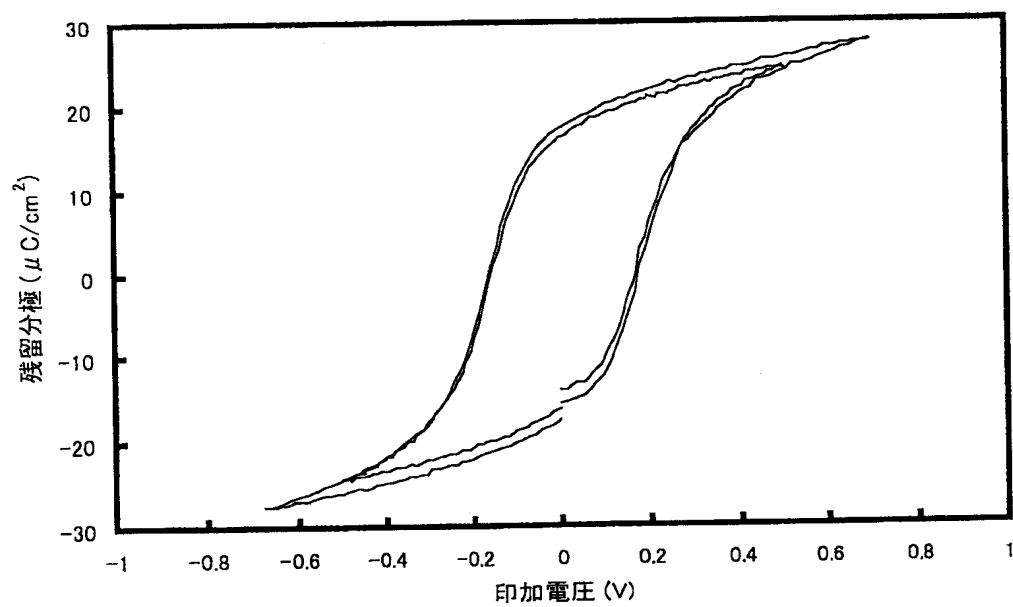


図 29

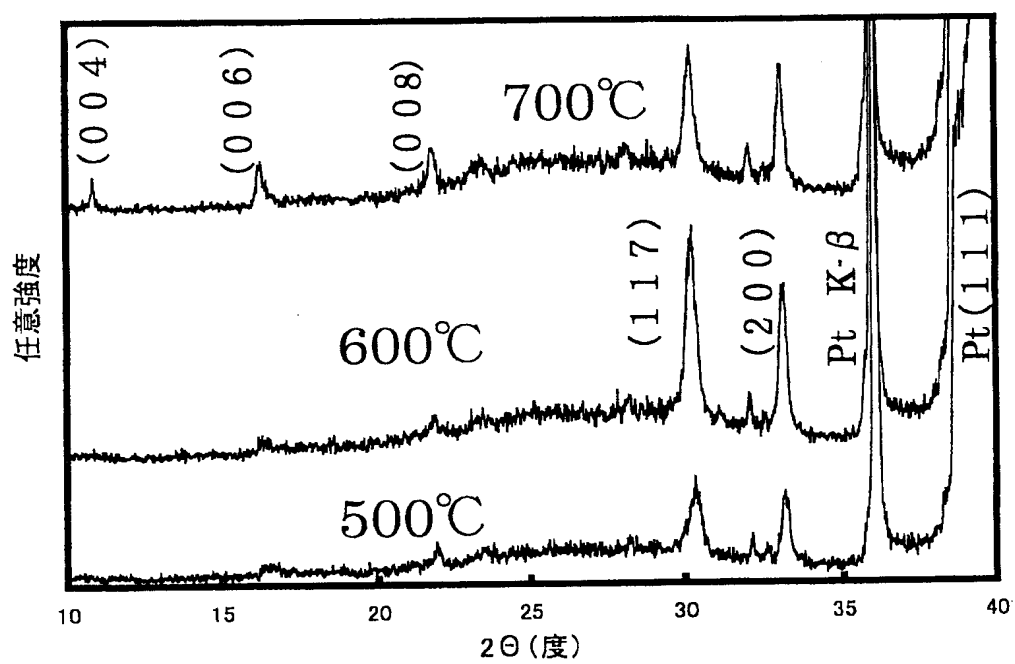


図 30

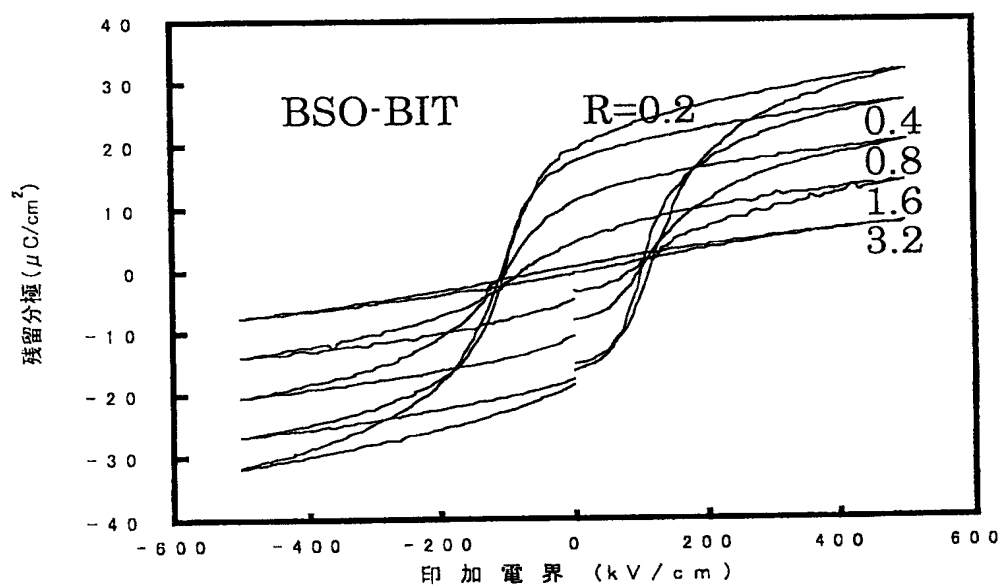


図 31

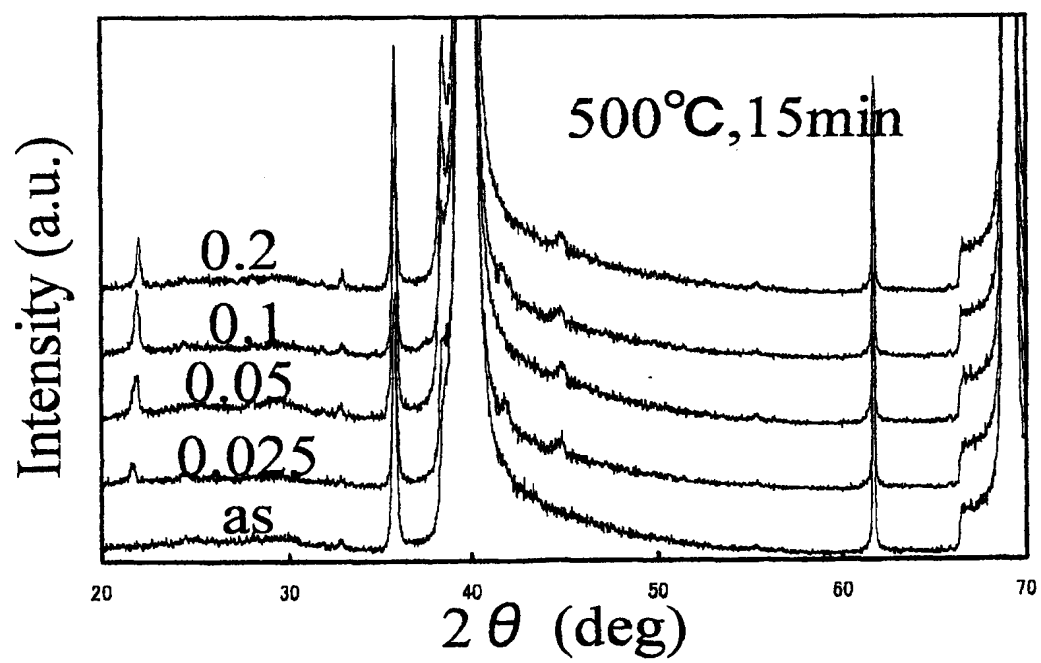


図 3 2

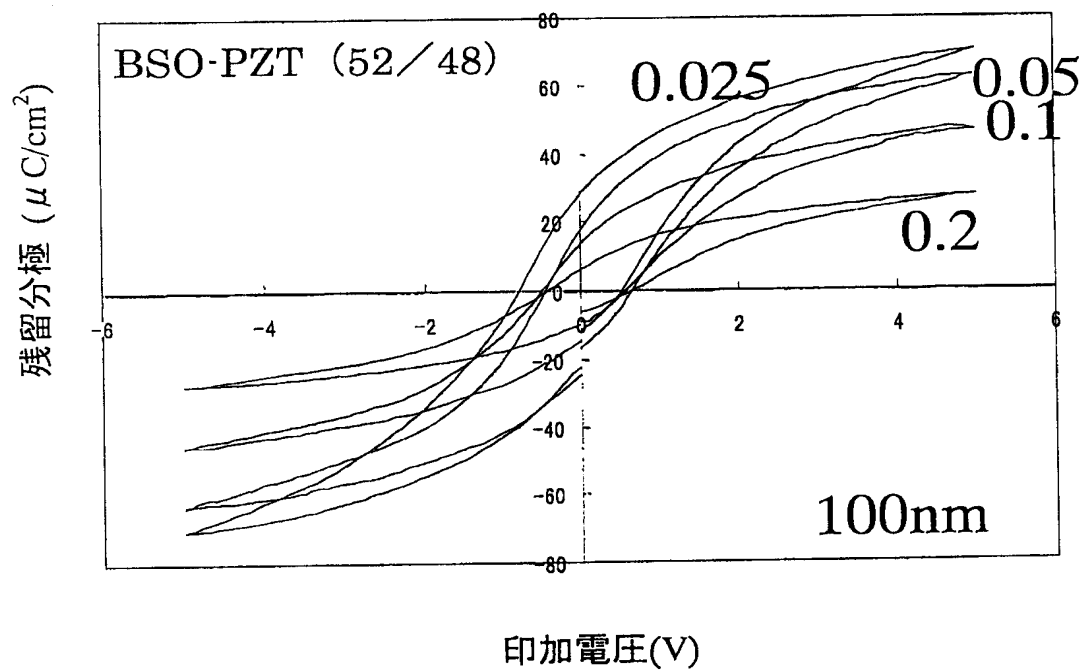


図 33

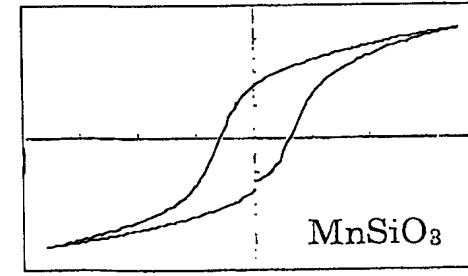
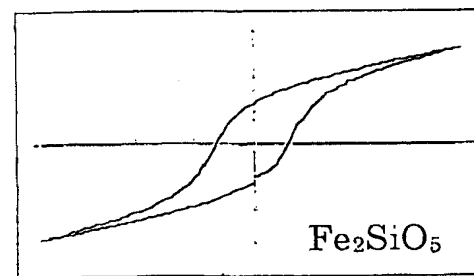
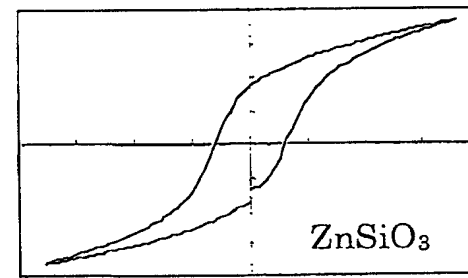
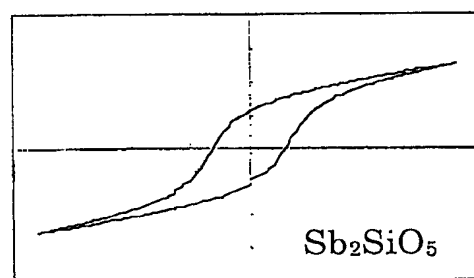
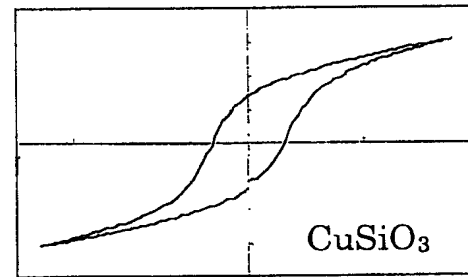
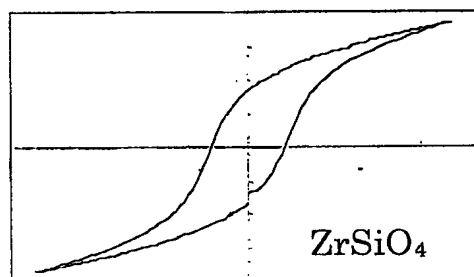
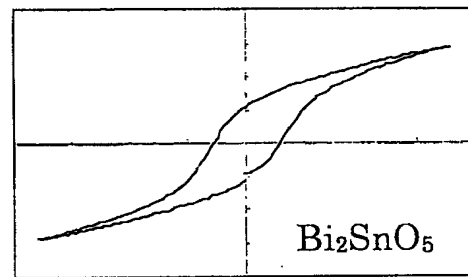
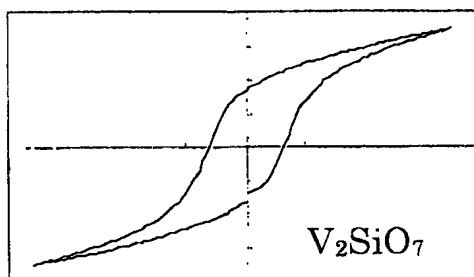
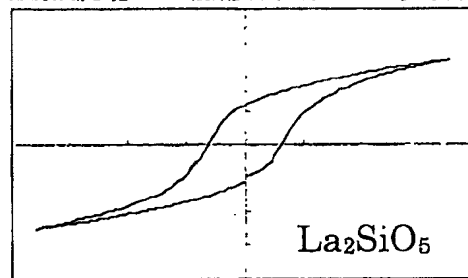
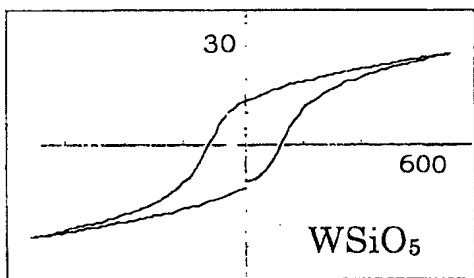
Bi₄Ti₃O₁₂ との固溶体薄膜の強誘電特性

図 34

SrBi₂Ta₂O₉ との固溶体薄膜強誘電特性

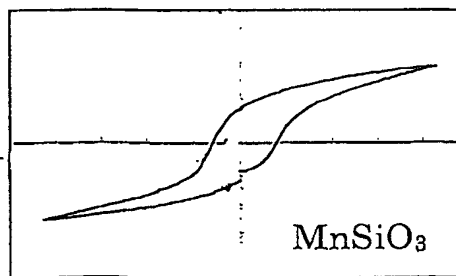
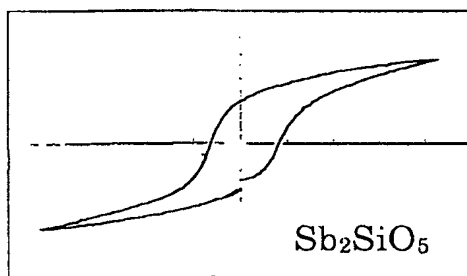
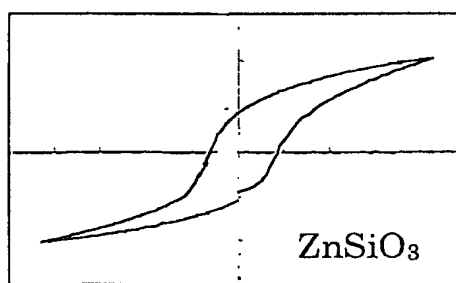
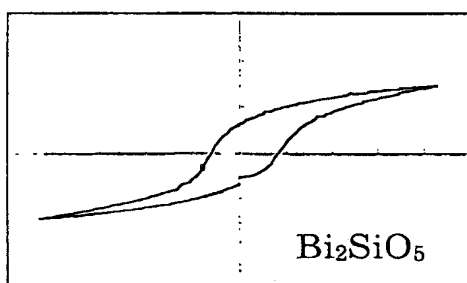
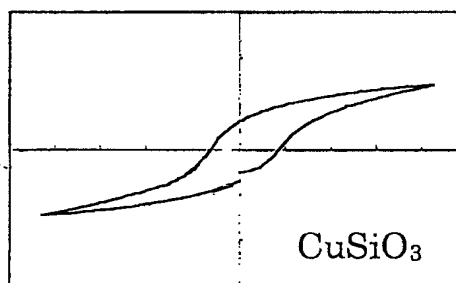
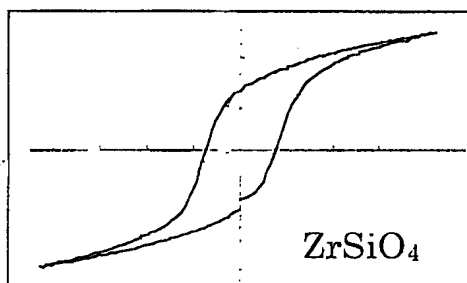
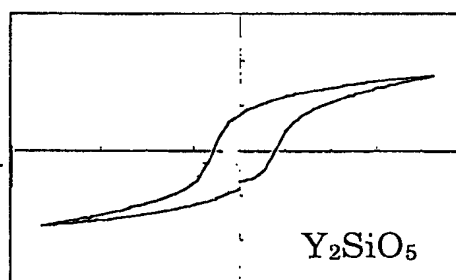
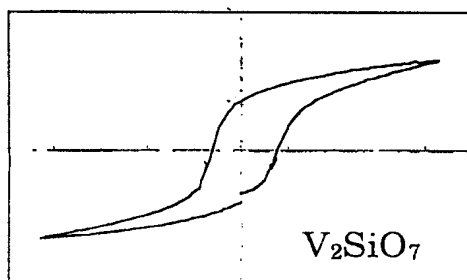
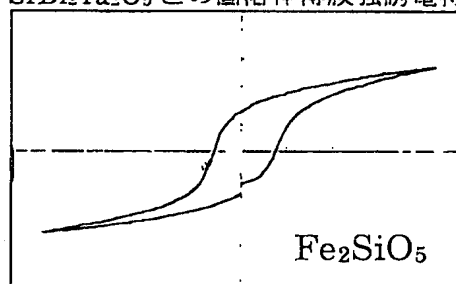
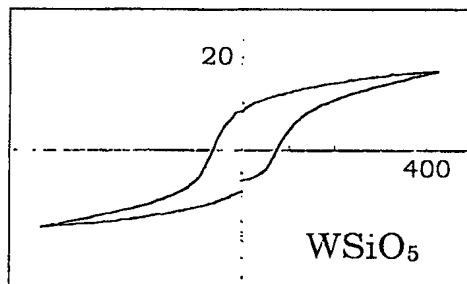


図 35

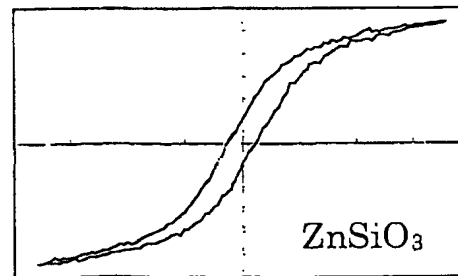
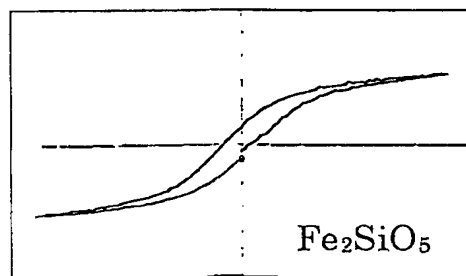
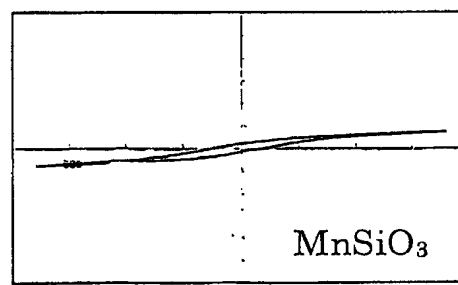
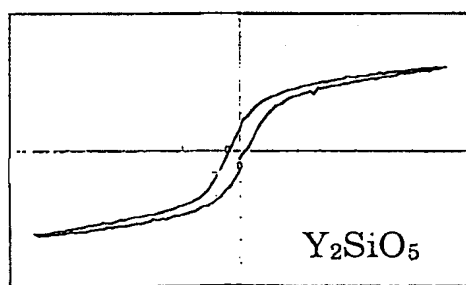
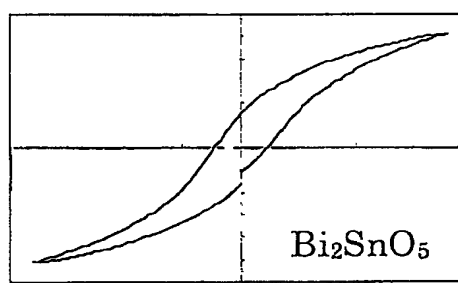
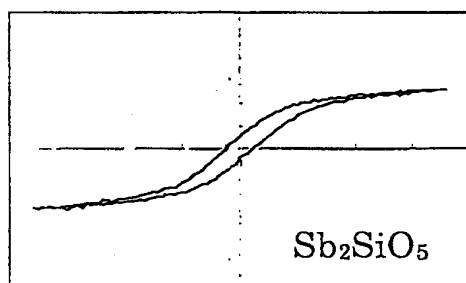
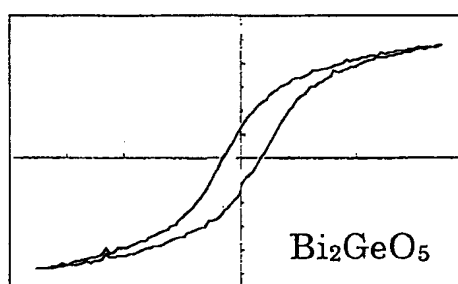
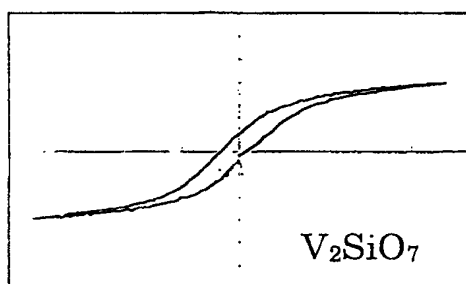
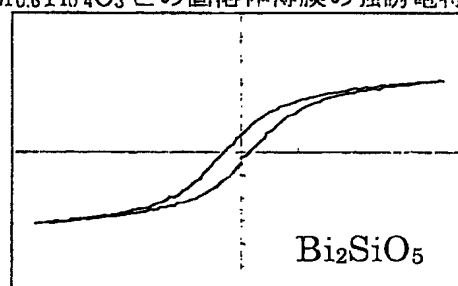
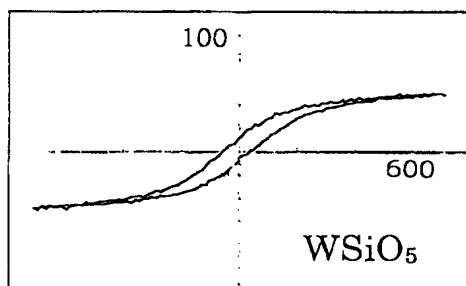
PbZr_{0.6}Ti_{0.4}O₃ との固溶体薄膜の強誘電特性

図 3 6

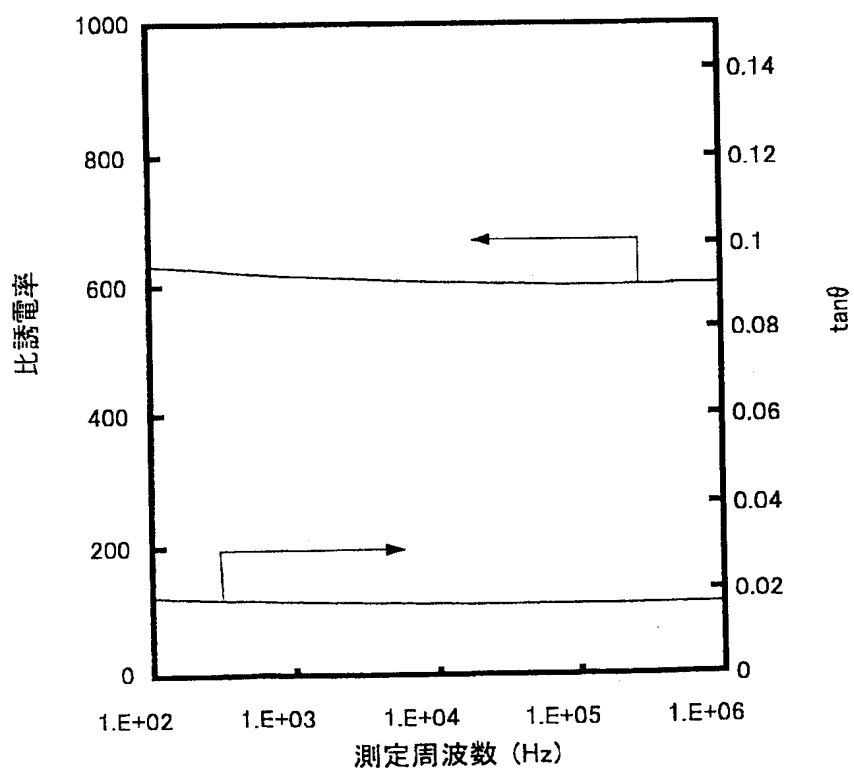


図 3 7

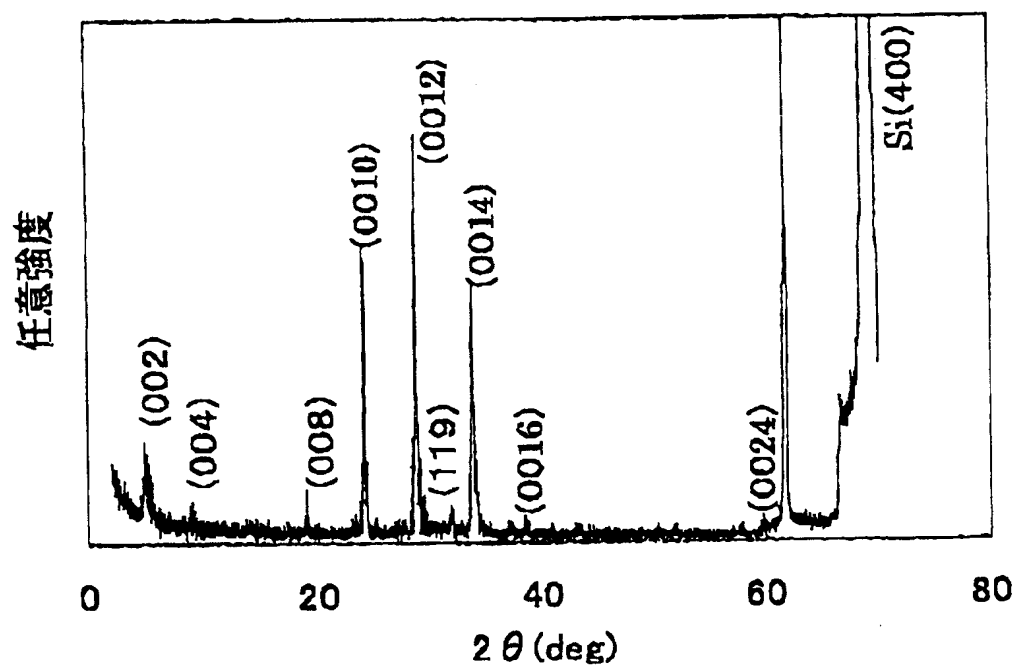
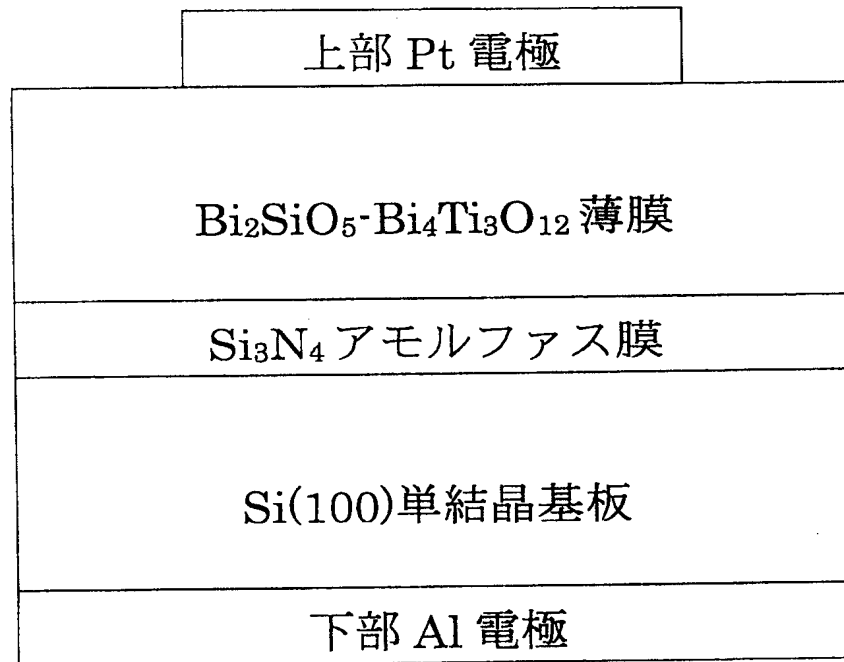


図 3 8

(a)



(b)

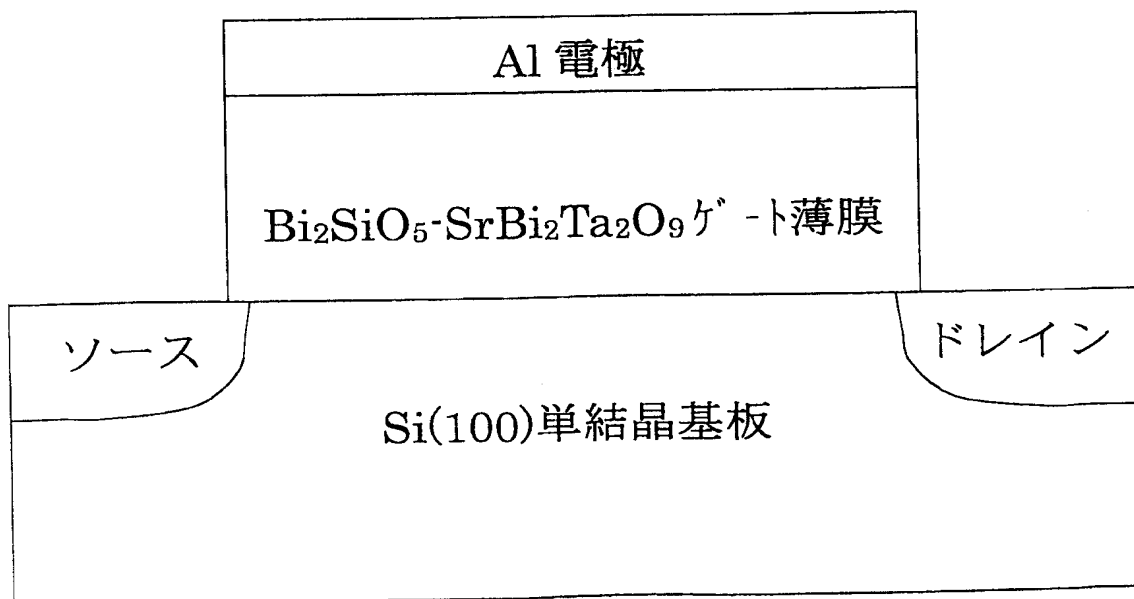


図 39

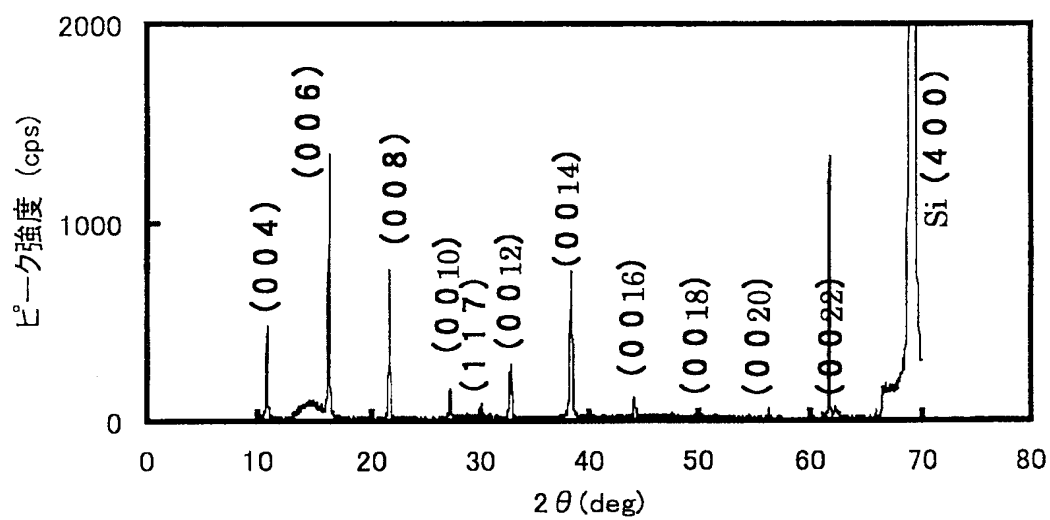


図 40

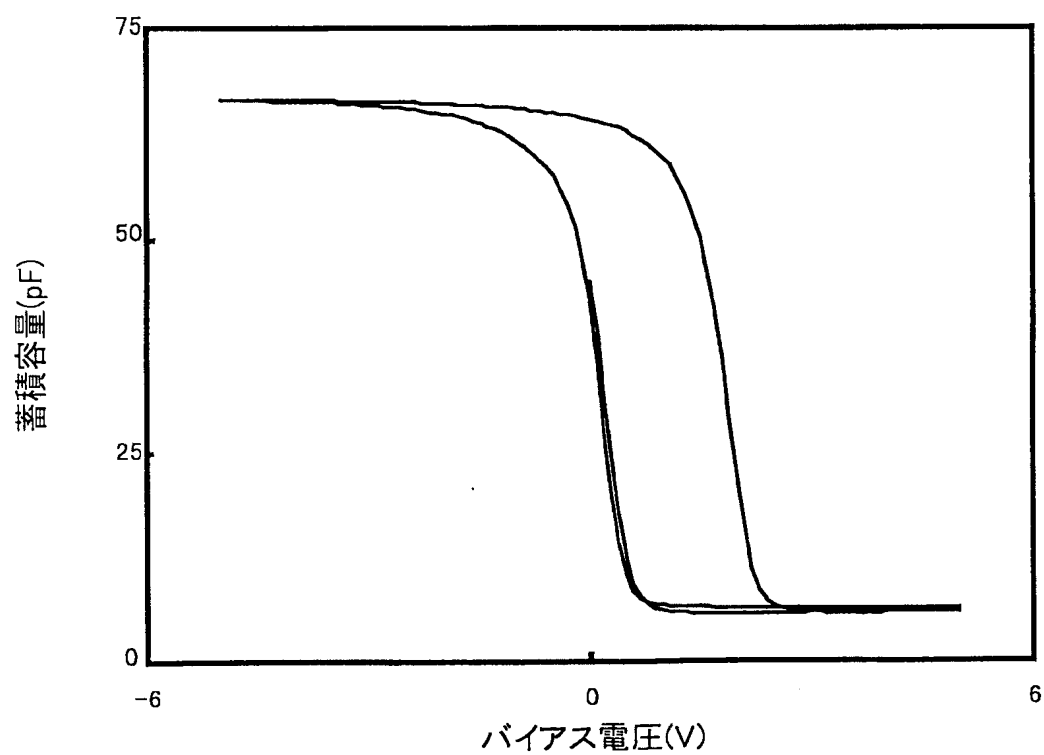


図 4 1

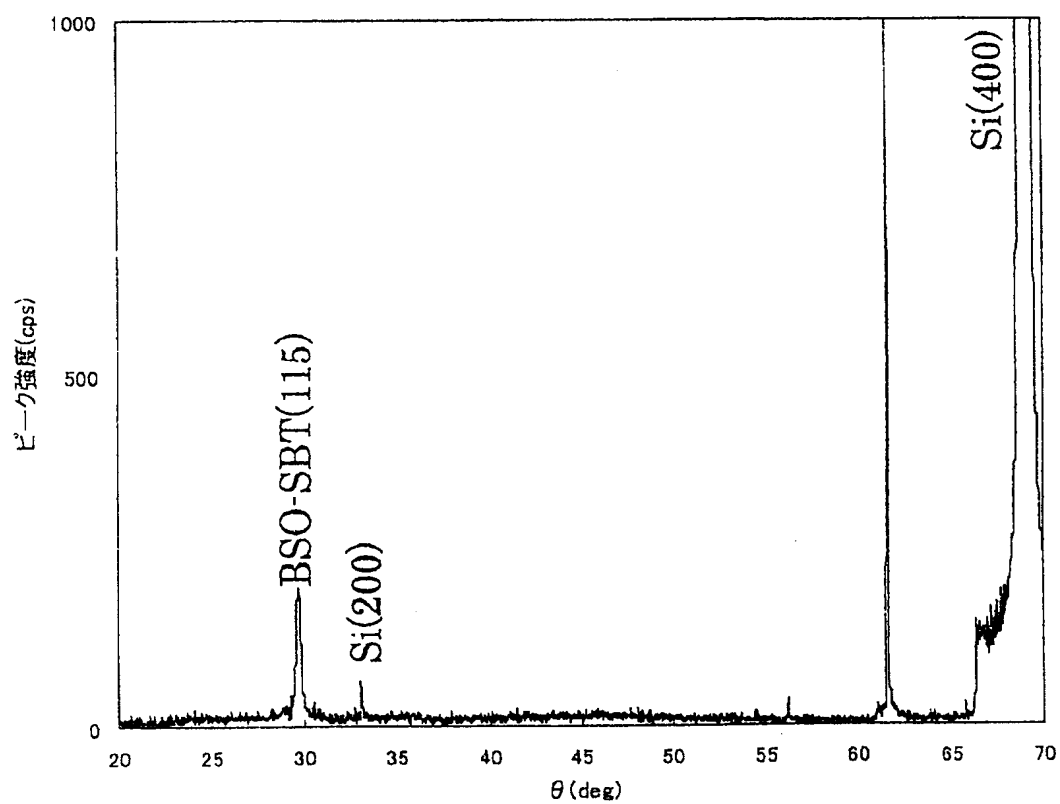


図 4 2

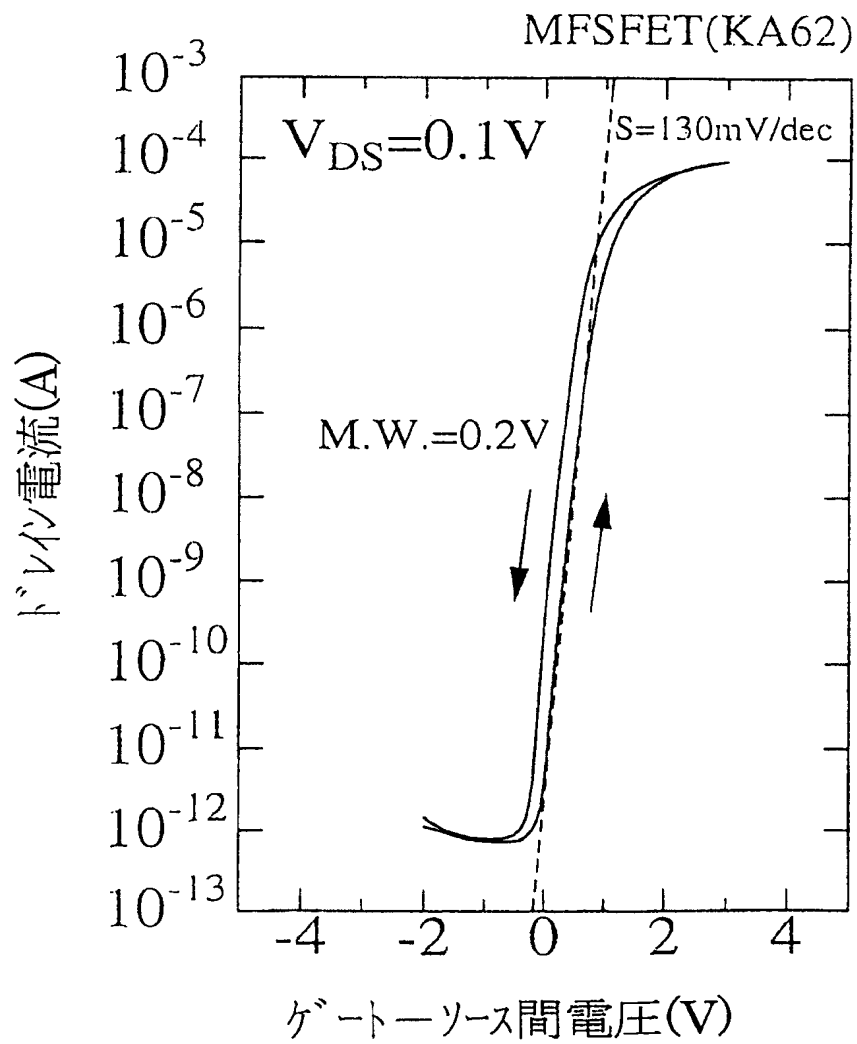
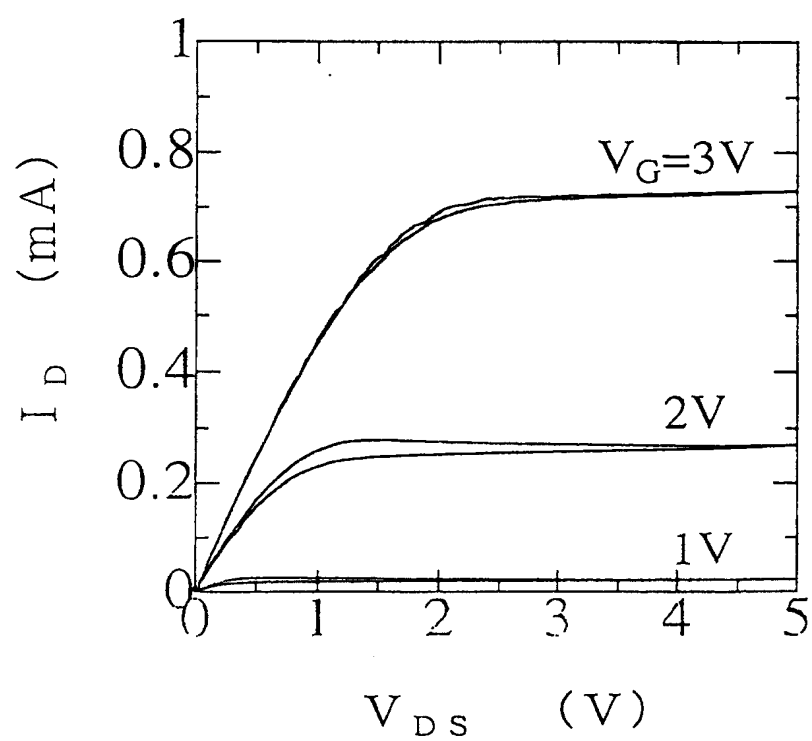


図 43



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/07619

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C01B13/14, C01G29/00, H01L27/10, H01L21/316

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C01B13/14, C01G29/00, H01L27/10, H01L21/316

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 9-208305 A (Kyocera Corporation), 12 August, 1997 (12.08.97) (Family: none)	1-3, 6-8, 12-14
A		4, 5, 9-11
X	US 5571495 A (Japan as represented by Director General of Agency of Industrial Science and Technology), 05 November, 1996 (05.11.96), & JP 8-55515 A	1-3, 6-8, 12-14
A		4, 5, 9-11
X	JP 9-148538 A (Mitsubishi Materials Corporation), 06 June, 1997 (06.06.97) (Family: none)	1-3, 6-8, 12-14
A		4, 5, 9-11
X	EP 641740 A1 (Chon International Co., Ltd.), 08 March, 1995 (08.03.95), & JP 7-232923 A & DE 69408621 C & IT 1270828 A & AT 163904 T & US 5900223 A1	1-3, 6-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing
date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means

"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 November, 2001 (26.11.01)

Date of mailing of the international search report
04 December, 2001 (04.12.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/07619

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	N. M. OLEKHNOVICH, et al., "Structural and Dielectric Properties of PbGeO_3 - PbZrO_3 Metastable Solid Solutions with Perovskite Structure", Inorg. Mater., (1996), Vol.32, No.3, pages 331 to 335	1-3, 6-8,

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C01B13/14、C01G29/00、H01L27/10、H01L21/316

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C01B13/14、C01G29/00、H01L27/10、H01L21/316

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 9-208305 A(京セラ株式会社)12.8月.1997 (12.08.97) (ファミリーなし)	1-3, 6-8, 12-14
A		4, 5, 9-11
X	US 5571495 A(Japan as represented by Director General of Agency of Industrial Science and Technology)5.11月.1996 (05.11.96) & JP 8-55515 A	1-3, 6-8, 12-14
A		4, 5, 9-11
X	JP 9-148538 A(三菱マテリアル株式会社)6.6月.1997 (06.06.97) (ファミリーなし)	1-3, 6-8, 12-14
A		4, 5, 9-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.11.01

国際調査報告の発送日

04.12.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安齋 美佐子

4G

9439

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 641740 A1 (CHON INTERNATIONAL CO. LTD.) 8. 3月. 1995 (08. 03. 95) & JP 7-232923 A & DE 69408621 C & IT 1270828 A & AT 163904 T & US 5900223 A1	1-3, 6-8,
X	N. M. OLEKHNOVICH, et al, Structural and Dielectric Properties of PbGeO ₃ -PbZrO ₃ Metastable Solid Solutions with Perovskite Structure, Inorg. Mater. 1996, 第32巻, 第3号, p. 331-335	1-3, 6-8,